

# **Chemische Modellierung von ungewöhnlichen Proteinreaktionen: Schwefel-Iodierung und Selen-Nitrosierung**

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina  
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades einer  
Doktorin der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

genehmigte  
**D I S S E R T A T I O N**

von Cathleen Wismach  
aus Hildesheim

1. Referent:	Prof. Dr. W.-W. du Mont
2. Referent:	PD Dr. C. Thöne
eingereicht am:	15.04.2004
mündliche Prüfung am:	28.05.2004
Jahr der Veröffentlichung:	2005

## **Vorveröffentlichungen der Dissertation**

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

## **Publikation**

C. Wismach, W.-W. du Mont, P. G. Jones, L. Ernst, U. Papke, G. Muges, W. Kaim, M. Wanner, K. D. Becker, *Existieren Schnittstellen zwischen den biologischen Zyklen von NO und von Selenoproteinen? Erste experimentelle Hinweise auf die Nitrosierung von Selenolen*, Angewandte Chemie, 2004, eingereicht zur Publikation

## **Tagungsbeiträge**

C. Wismach, W.-W. du Mont, *Modellierung der Selenoprotein-Nitrosierung: Spermige Thiole und Selenole im Vergleich*, Selenium 2000, Venedig, 01.-05.08.2000

C. Wismach, W.-W. du Mont, *Steric Destabilisation of S-S and Se-Se Bonds: A Way to Stabilise Biologically Relevant Organochalcogen Intermediates?*, GDCH-Jahrestagung, Würzburg, 23.-29.09.2001

C. Wismach, W.-W. du Mont, *Modellierung der Selenoprotein-Nitrosylierung: Spermige Thiole und Selenole im Vergleich*, Workshop der Universität Bonn: Neue Entwicklungen der Hauptgruppenelement-Molekülchemie", Bonn, 11.07.2003.

C. Wismach, W.-W. du Mont, *Modellierung der Selenoprotein-Nitrosierung: Spermige Thiole und Selenole im Vergleich*, 6. Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Hamburg, 26.09.2003

C. Wismach, W.-W. du Mont, *Modellierung einer ungewöhnlichen Proteinreaktion: Thiol- und Selenol-Nitrosierung im Vergleich*, GDCH-Kolloquium, Braunschweig, 15.12.2003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Oktober 1999 bis zum Oktober 2003 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W.-W. du Mont, angefertigt.

## **Danksagung**

Für die Themenstellung möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. W.-W. du Mont besonders bedanken. Diese Arbeit wurde erst ermöglicht durch die von ihm geschaffenen hervorragenden Arbeitsbedingungen, wie ständige Förderung durch Diskussionen und Ratschläge und die großzügig zur Verfügung gestellten Mittel.

Herrn Prof. Dr. P. G. Jones und Herrn Dipl. Chem. F. Ruthe danke ich für die Möglichkeit, die Röntgenstrukturanalysen zu erlernen.

Den Mitarbeitern der zentralen Einrichtungen der Chemischen Institute der Technischen Universität Braunschweig, namentlich aus der Glastechnischen Werkstatt W. Küstermann und H. Schröpfer, aus der feinmechanischen Werkstatt B. Heinemann und J. Gebhardt, dem Chemikalienlager T. Kaschner, R. Gruß, M. Krause, dem Glasgerätelager I. Kurz, und dem Sekretariat I. Kossebau und U. Badke danke ich für Ihre Bemühungen.

Für die Durchführung der NMR-Untersuchungen danke ich den Mitgliedern des Arbeitskreises Prof. Dr. L. Ernst, Frau I. Rübesamen, D. Deuse, Dr. P. Ibrom und P. Holba-Schulz. Dem Leiter der Massenspektrometrie Herrn Dr. U. Papke danke ich für seine Geduld bei der Anfertigung des Massenspektren, ebenso wie den weiteren Mitgliedern der Abteilung, Frau D. Döring und Herrn T. Beuerle.

Herrn Prof. Dr. R. Streubel danke ich für seine Anregungen und Hilfestellungen.

Bei allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitskreise Prof. Dr. W.-W. du Mont und Prof. Dr. R. Streubel möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und die schöne gemeinsam verbrachte Zeit, besonders bei Jens, Drogi, Frank, Emma, Christoph, Nils, Gerd, Emanuel, Maren, Manuela, Cristi, Delia, Ioana, Thorsten und Gerry bedanken.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	NO . . . . .	1
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Grundlagen der NMR-Spektroskopie</b>	<b>7</b>
3.1	Physikalische Grundlagen . . . . .	7
3.2	Chemische Verschiebung . . . . .	9
3.3	Spin-Spin-Kopplung . . . . .	10
3.4	2D Experimente . . . . .	11
3.4.1	$[^1\text{H}, ^1\text{H}]$ -COSY . . . . .	12
3.4.2	$[^1\text{H}, ^{13}\text{C}]$ -HSQC . . . . .	12
3.4.3	$[^1\text{H}, ^{13}\text{C}]$ -HMBC . . . . .	12
<b>4</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>13</b>
4.1	Darstellung, Charakterisierung, Stabilität und Reaktivität von S-Nitrosothiolen: Einführung . . . . .	13
4.2	Nitrosierung der Thiole <b>1a</b> , <b>2a</b> , <b>3a</b> und <b>4a</b> . . . . .	28
4.2.1	Umsetzung von Pentafluorphenylthiol ( <b>2a</b> ) mit <i>t</i> -Butylnitrit . .	30
4.2.2	Umsetzung von Lithium-[2(4,4-dimethyl-2-oxazolinyl)phenyl]-thiolat ( <b>3a</b> ) mit <i>t</i> -Butylnitrit . . . . .	31
4.2.3	Umsetzung von o-Carbaboranylthiol ( <b>4a</b> ) mit <i>t</i> -Butylnitrit . .	32
4.2.4	Umsetzungen von Tris(trimethylsilyl)methylthiol ( <b>1a</b> ) mit verschiedenen Nitrosierungsreagenzien zu S-Nitroso-[tris-(trimethylsilyl)methyl]thiol ( <b>1b</b> ) . . . . .	37
4.2.5	Versuch der Kristallisation von <b>1b</b> . . . . .	39
4.2.6	Charakterisierung der Endprodukte der Homolyse von <b>1b</b> . .	41
4.3	Nitrosierung von Selenolen . . . . .	43
4.3.1	Einführung . . . . .	43

4.3.2	Umsetzungen des Selenoles <b>5a(H)</b> sowie der Selenolate <b>5a(Li)</b> , <b>9a</b> , <b>10a</b> und <b>11a</b> mit verschiedenen Nitrosierungsmitteln	46
4.3.3	ESR-Untersuchungen	51
4.3.4	Charakterisierung der Endprodukte der Homolyse von <b>5b</b>	59
4.3.5	Scrambling-Experimente	61
4.4	Orientierende Experimente	64
4.4.1	Umsetzungen von Tris(trimethylsilyl)methylthiol mit unterschiedlichen Äquivalenten H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	64
4.4.2	Versuchte Darstellung des Thionitrats <b>14</b> bzw. Selenonitrats <b>15</b>	66
4.5	Umsetzungen von Thio- bzw. Selenonitriten mit 1,3-Dienen	69
4.5.1	Einführung	69
4.5.2	Umsetzungen von <b>1b</b> mit verschiedenen Alkenen	74
4.5.3	Umsetzungen der S-Nitrosothiole <b>2b</b> , <b>3b</b> und <b>4b</b> mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien	74
4.5.4	Darstellung von 2,3-Dimethyl-4-(tris-(trimethylsilylmethyl)-thiyl)-but-2-enal-oxim ( <b>17</b> )	75
4.5.5	Darstellung von N-Hydroxy-thio-iso-nicotinimid-(tris-(trimethylsilylmethyl)-ester ( <b>18</b> )	77
4.5.6	Darstellung von 2,3-Dimethyl-4-(tris-(trimethylsilylmethyl)-selenyl)-but-2-enal-oxim( <b>19</b> )	79
4.5.7	Umsetzung von <b>5b</b> mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien unter Belichtung zum Trimethylsilyl-4,5-dimethyl-3,6-dihydro-[1,2]oxazin-2-selan ( <b>20</b> )	82
4.6	Darstellung der Trisylhalogensulfane <b>21</b> , <b>22</b> und <b>23</b>	84
4.6.1	Einführung	84
4.6.2	Überblick	87
4.6.3	Darstellung von Tris(trimethylsilyl)methyl-chlorsulfan ( <b>21</b> )	88
4.6.4	Darstellung von Tris(trimethylsilyl)methyl-bromsulfan ( <b>22</b> )	89



4.6.5	Darstellung von Tris(trimethylsilyl)methyl-iodsulfan ( <b>23</b> ) . . .	91
4.7	Umsetzungen des Iodsulfans <b>23</b> mit zyklischen Harnstoffderivaten . . .	93
4.7.1	Darstellung der Disulfide <b>24</b> , <b>25</b> und <b>26</b> . . . . .	95
4.8	Zusammenfassung . . . . .	101
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>107</b>
5.1	Allgemeines . . . . .	107
5.1.1	Arbeitstechniken . . . . .	107
5.1.2	Meßgeräte und -methoden . . . . .	107
5.1.3	Verwendete Chemikalien . . . . .	110
5.1.4	Entsorgung der Chemikalien . . . . .	113
5.1.5	Toxisches Potential organischer Nitrite . . . . .	113
5.2	Darstellungen der Nitrosoverbindungen des Schwefels . . . . .	115
5.2.1	Umsetzung von Pentafluorphenylthiol ( <b>2a</b> ) mit <sup>t</sup> Butylnitrit . . .	115
5.2.2	Umsetzungen von Lithium[2-(4,4-dimethyl-2-oxazolinyl)phenyl]thiolat ( <b>3a</b> ) mit <sup>t</sup> Butylnitrit . . . . .	115
5.2.3	Umsetzungen von o-Carboranylthiol ( <b>4a</b> ) mit <sup>t</sup> Butylnitrit . . .	116
5.2.4	Umsetzungen von Tris(trimethylsilyl)methylthiol ( <b>1a</b> ) mit verschiedenen Nitrosierungsreagenzien zum S-Nitroso[tris(trimethylsilyl)methyl]thiol ( <b>1b</b> ) . . . . .	118
5.2.5	Versuch der Kristallisation von <b>1b</b> . . . . .	120
5.2.6	Charakterisierung der Endprodukte der Homolyse von <b>1b</b> . . .	120
5.3	Darstellung von Selenolaten und Selenolen . . . . .	121
5.3.1	Darstellung von Lithium-(tris(trimethylsilyl)methyl)selenolat ( <b>5a(Li)</b> ) . . . . .	121
5.3.2	Darstellung von Tris(trimethylsilyl)methylselenol ( <b>5a(H)</b> ) . . .	121
5.4	Nitrosierung von Selenolen . . . . .	123
5.4.1	Umsetzungen von Tris(trimethylsilyl)methylselenol ( <b>5a(H)</b> ) bzw. Lithium-tris(trimethylsilyl)methylselenolat ( <b>5a(Li)</b> ) mit Natriumnitrit . . . . .	123

5.4.2	Umsetzungen von Tris(trimetylsilyl)methylselenol ( <b>5a(H)</b> ) bzw. Lithium-tris(trimetylsilyl)methylselenolat ( <b>5a(Li)</b> ) mit <i>t</i> Butylnitrit . . . . .	124
5.4.3	Umsetzungen von Lithium-tris(trimetylsilyl)methylselenolat ( <b>5a(Li)</b> ) mit Nitrosylchlorid . . . . .	126
5.4.4	Charakterisierung der Endprodukte der Homolyse von <b>5b</b> . . .	127
5.4.5	Umsetzung von Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]diselenid ( <b>5c</b> ) mit Nitrosylchlorid . . . . .	128
5.4.6	Umsetzung von Bis[2-(4,4-dimethyl-2-oxazolinyl)phenyl]- selenolat ( <b>9a</b> ) mit verschiedenen Nitrosierungsmitteln . . . . .	129
5.4.7	Umsetzung von 2,4,6-(Tri- <i>tert</i> butylphenyl)selenolat ( <b>10a</b> ) mit <i>t</i> Butylnitrit . . . . .	130
5.4.8	Umsetzung von 2,4,6-(Tri-isopropylphenyl)selenolat ( <b>11a</b> ) mit <i>t</i> Butylnitrit . . . . .	131
5.4.9	Scrambling Experimente . . . . .	131
5.5	Orientierende Experimente . . . . .	135
5.5.1	Umsetzungen von Tris(trimetylsilyl)methylthiol <b>1a</b> mit unter- schiedlichen äquivalenten H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	135
5.5.2	Umsetzung von Tris(trimetylsilyl)methylthiol ( <b>1a</b> ) mit einem Überschuß H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	135
5.5.3	Umsetzung von Tris(trimetylsilyl)methylthiol mit $\frac{1}{2}$ Äquivalent H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Harnstoff-Addukt . . . . .	135
5.5.4	Versuchte Darstellung des Thionitrats <b>14</b> bzw. Selenonitrats <b>15</b>	136
5.6	Umsetzungen von Thio- und Selenonitriten mit 1,3-Dienen . . . . .	141
5.6.1	Umsetzungen von S-Nitroso-[tris(trimethylsilyl)methyl]thiol ( <b>1b</b> ) mit verschiedenen 1,3-Dienen . . . . .	141
5.6.2	Umsetzung des S-Nitroso-[tris(trimethylsilyl)methyl]thiol ( <b>1b</b> ) mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien . . . . .	142

5.6.3	Umsetzung des S-Nitroso-[tris(trimethylsilyl)methyl]thiol ( <b>1b</b> ) mit Vinylpyridin . . . . .	142
5.6.4	Umsetzungen der S-Nitrosothiole <b>2b</b> , <b>3b</b> und <b>4b</b> mit 2,3- Dimethylbuta-1,3-dien . . . . .	143
5.6.5	Kontrollexperimente . . . . .	145
5.6.6	Umsetzung von <b>5b</b> mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien . . . . .	145
5.7	Darstellung der Trisylhalogensulfane <b>21</b> , <b>22</b> und <b>23</b> . . . . .	150
5.7.1	Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)methylthiol ( <b>1a</b> ) mit Thionylchlorid . . . . .	150
5.7.2	Umsetzung von Chlor-tris(trimethylsilyl)methylsulfan ( <b>21</b> ) mit NaBr . . . . .	151
5.7.3	Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)methylthiol ( <b>1a</b> ) mit ele- mentarem Iod . . . . .	151
5.8	Umsetzungen des Iodsulfans <b>23</b> mit zyklischen Thioharnstoffderivaten	152
5.8.1	Umsetzung von Iod-tris(trimethylsilyl)methylsulfan ( <b>23</b> ) mit 6-n-Propylthiouracil (PTU) . . . . .	152
5.8.2	Umsetzung von Iod-tris(trimethylsilyl)methylsulfan ( <b>23</b> ) mit 6-Methylthiouracil (MTU) . . . . .	153
5.8.3	Umsetzung von Iod-tris(trimethylsilyl)methylsulfan ( <b>23</b> ) mit Methimazol (MMI) . . . . .	154
<b>6</b>	<b>Tabellen und Verzeichnisse</b>	<b>157</b>
6.1	Verzeichnis der numerierten Verbindungen . . . . .	157
6.2	Abkürzungsverzeichnis . . . . .	165
6.3	Daten der Festkörperstrukturanalysen . . . . .	166



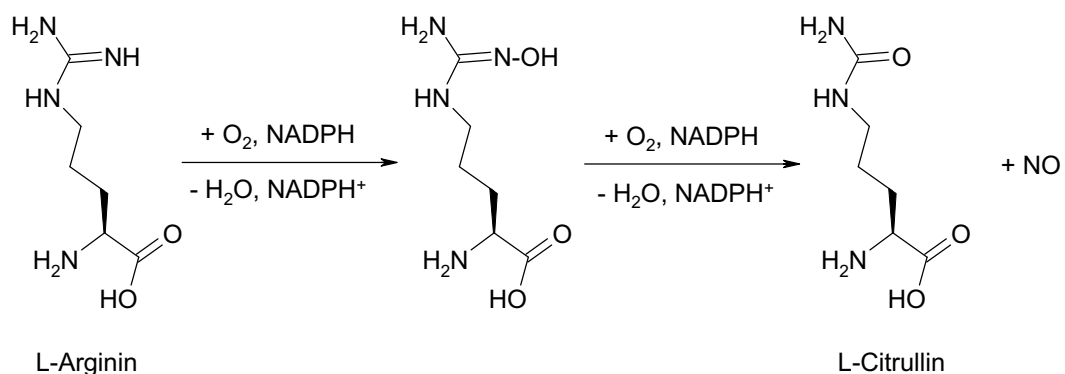
# 1 Einleitung

## 1.1 NO

Stickstoffmonoxid (NO) ist ein farbloses, paramagnetisches, giftiges Gas, welches bei  $-151.77^{\circ}\text{C}$  zu einer blauen Flüssigkeit verdichtet werden kann [50]. Als Bestandteil der Abgase von Verbrennungsmotoren und Industrieanlagen wurde NO lange Zeit ausschließlich für ein toxisches und kanzerogenes Umweltgift gehalten. Im industriellen Prozeß der Umsetzung von Ammoniak zu Salpetersäure tritt NO als Zwischenprodukt auf.

Von Furchgott [42], Ignarro [53] und Murad [79] wurde erkannt, daß NO die Eigenschaft hat, als Signalmolekül im kardiovaskulären System zu fungieren, wofür sie 1989 den Nobelpreis erhielten. Heute ist bekannt, daß NO eine große Rolle in vielen verschiedenen physiologischen Prozessen im Organismus von höher entwickelten Spezies und Säugetieren spielt, wie z.B. als Neurotransmitter in der Blutdruckkontrolle, der Blutgerinnung und im Immunsystem.

Im Körper gebildetes NO entsteht bei der durch das Enzym *NOS* (Nitric Oxide Synthase) katalysierten Umwandlung von Arginin in Citrullin (Sequenzschema1).



Sequenzschema 1: Umwandlung von L-Arginin in L-Citrullin unter Freisetzung von NO durch Enzymkatalyse (NOS).

Es sind bisher drei Typen der NOS, die neuronale, die induzierbare und die endo-

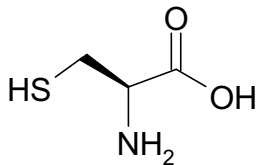


Abbildung 2: L-Cystein.

theliale, bekannt, wobei die Typ 3 NOS in den Endothelzellen vorkommt und durch  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen aktiviert wird. Durch den Einfluß von verschiedenen Hormonen, Medikamenten oder auch den Scherdruck auf die Plasmamembranen der Blutgefäße können  $\text{Ca}^{2+}$ -Kanäle geöffnet werden. Die Ionen können somit in die Zelle eindringen, wo sie an Calmodulin anbinden und damit die NOS aktivieren, was zur Bildung von NO führt. Dieses NO kann nun entweder durch Diffusion oder durch einen aktiven Transport in die glatten Muskelzellen gelangen, wo es an die Häm-Gruppe der Guanylylcyclase bindet. Die Guanylylcyclase wandelt ihrerseits nun Guanosintriphosphat (GTP) in das zelluläre *second messenger* Molekül zyklisches Guanosinmonophosphat (cGMP) um, das nun das interzelluläre freie  $\text{Ca}^{2+}$  herabreguliert. Da Muskelkontraktion  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen benötigt, bewirkt deren verringerte Konzentration eine Relaxation der glatten Muskulatur, was in Blutgefäßen zu einer Verringerung des Blutdrucks führt [37].

Wie oben erwähnt, kann NO durch Diffusion oder auch aktiv über Hämoglobin transportiert werden. Hämoglobin enthält 674 Aminosäuren und vier Häm-, bzw. prosthetische Gruppen, welche jeweils einen Porphyrinring enthalten, an dessen  $\text{Fe}^{2+}$ -Kern Sauerstoff angelagert werden kann. Dabei geht das Eisen vom Desoxy- (high spin) in den Oxy- (low spin) Zustand über, was mit einer Änderung der gesamten Quartärstruktur einher geht. Die oben erwähnten 674 Aminosäuren des Hämoglobins bilden jeweils zwei  $\alpha$ - und  $\beta$ -Ketten, wobei sich an den  $\beta$ -Ketten jeweils ein Cystein-Rest befindet, an den das NO, abhängig vom Spinzustand des Eisens, unter der Bildung von S-Nitrosothiolen gebunden wird. Es ist bekannt, daß die Oxy-Form (R-Zustand) des Hämoglobins etwa 1000-fach besser mit NO reagiert, als die Desoxy-

Form (T-Zustand). Dementsprechend werden S-Nitrosothiole im arteriellen, nicht aber im venösen Blut, nachgewiesen [54]. Somit ist die Atmungskette (Aufnahme und Abgabe von Sauerstoff am Hämoglobin) mit dem NO-Transport gekoppelt.

Als Nebenreaktion im anaeroben Milieu reagiert das NO direkt mit dem Eisen des Porphyrinrings, wodurch das Methämoglobin, welches keinen Anteil am Sauerstofftransport mehr leisten kann, gebildet wird. Durch O<sub>2</sub> kann dieses NO zu Nitrat oxidiert werden.

Es wurde lange Zeit nach dem unbekannten *endothelium – derived relaxing factor* (EDRF), der die oben beschriebene Relaxation von Muskelzellen bewirkt, geforscht. Heute wird davon ausgegangen, daß dieser EDRF eher ein S-Nitrosothiol als freies NO ist [80].





## 2 Aufgabenstellung

Die biologische Wirksamkeit von Stickstoffmonoxid, z.B. im kardiovaskulären System, ist seit einiger Zeit bekannt [79, 42, 53, 72]. Der aktive Transport des NO findet über S-Nitrosothiole statt. Dazu werden die Cysteinreste des Oxyhämoglobins nitrosiert. Die Mechanismen dieser Nitrosierung, ebenso wie der NO-Freisetzung im Gewebe, sind bis heute ungeklärt. Ob eine Beteiligung von Selenoproteinen daran möglich ist, schien überlegenswert. Selenoproteine und ihre Wirkweisen sind gegenwärtig ein weites Forschungsgebiet, so wird Selenocystein auch als 21. *Aminosäure* bezeichnet. In den aktiven Zentren der Selenoenzyme einiger Glutathionperoxidasen (GPx) und Thioredoxinreduktasen (TrxR) befinden sich vier Selenocysteineinheiten. Es ist bekannt, daß diese GPx und TrxR den Zerfall von S-Nitrosothiolen katalysieren [120].

Über die Existenz von Se-Nitrososelenolen liegen bis heute keine experimentellen Befunde vor, Schnittstellen zwischen den Zyklen von NO und von Selenoenzymen sind aber bekannt [102].

Die Möglichkeit der Nitrosierung von Selenolen sollte nun überprüft werden. Zu erwarten war, daß die dabei entstehenden Se-Nitrososelenole (ähnlich wie Nitrosyliodid) wenig beständig sind, und noch stärker zu Zersetzung neigen, als die entsprechenden S-Nitrosothiole (analog der thermischen Stabilität von Nitrosohalogeniden, die mit geringer werdender Polarität der N-Halogen-Bindung abnimmt).

Ein mögliches Konzept zur Stabilisierung von S-Nitrosothiolen ist die Variation des organischen Restes. Die Übertragbarkeit auf die analogen Se-Verbindungen wäre im Anschluß zu überprüfen.

Es wurden Thiole ausgewählt, deren Substituenten folgende Eigenschaften aufweisen:

- induktiver Effekt (-I) (Stabilisierung durch Polarisierung der Stickstoff-Schwefel-Bindung, vergleiche Nitrosohalogenide)
- Fähigkeit zur internen Chelatisierung

- hoher sterischer Anspruch
- sowohl sterischer Anspruch, als auch geringer induktiver Effekt (-I)

Ergänzend erschien es interessant eine charakteristische Folgereaktion aufzufinden, die Nitrosoverbindungen des Schwefels und Selens in stabilere Derivate zu überführen. Insofern wurden Umsetzungen mit Alkenen oder Cycloalkenen durchgeführt.

Die Erkenntnisse, die über die Stabilisierung von S-Nitrosothiolen und Se-Nitrososelenolen gesammelt wurden, gaben Anlaß das Konzept auf andere Verbindungen mit hohem kovalenten Anteil der Schwefel-Element-Bindung zu übertragen. Es schien daher eine reizvolle Aufgabe ein Iodsulfan, mit einem organischen Rest, der sich schon bei der Stabilisierung von S-Nitrosotiolen und Se-Nitrososelenolen bewährt hatte, zu synthetisieren. Iodsulfane gehören zu einer bis heute wenig bekannten und schwierig darzustellenden Substanzklasse.

Von Mughesh [30] konnte die Wirksamkeit von Iodselanen als Intermediate in der Schilddrüse von Säugetieren, mittels Umsetzung mit verschiedenen Thiouracilderivaten, nachgewiesen werden. Klärenswert erwies sich an dieser Stelle, ob auch ein Iodsulfan entsprechende Reaktionen eingehen würden.

### 3 Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie ist eine sehr wichtige spektroskopische Methode, ohne die die Strukturklärung vieler in dieser Arbeit beschriebener Verbindungen nicht möglich gewesen wäre. So wurden neben den Routinemessungen der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ - Kerne spezielle NMR-Techniken, wie H,H-COSY, H,C-HSQC und H,C-HMBC angewendet, die hier neben den Grundlagen kurz dargelegt werden sollen.

Weiterhin wurde Heterokern-NMR-Spektroskopie eingesetzt, besonders  $^{77}\text{Se}$ -NMR. Die charakteristischen Größen der während der Arbeit genutzten NMR-aktiven Kerne sind in Tabelle 1 dargestellt. Die angegebenen Frequenzen ergeben sich bei einer Feldstärke von 4.6999 T.

Tabelle 1: Charakteristische Größen verwendeter NMR-aktiver Kerne.

Isotop	Kernspin	nat. Häufigkeit	$\gamma$	NMR-Frequ.
		[%]	$[10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	[MHz]
$^1\text{H}$	$\frac{1}{2}$	99.98	26.7522	200.1
$^{13}\text{C}$	$\frac{1}{2}$	1.108	6.7283	50.3
$^{29}\text{Si}$	$\frac{1}{2}$	4.7	-5.3190	39.8
$^{77}\text{Se}$	$\frac{1}{2}$	7.58	5.1214	38.2
$^{11}\text{B}$	$\frac{3}{2}$	80.1	8.5847	32.1
$^{19}\text{F}$	$\frac{1}{2}$	100	25.1815	94.09

#### 3.1 Physikalische Grundlagen

Kerne, die eine Kombination von Kernladungszahl und Massenzahl mit mindestens einem ungeraden Wert (gu; ug; uu) aufweisen, besitzen einen Kernspin und daraus folgend auch ein magnetisches Moment. Dieses ist dem Drehimpuls  $\vec{p}$  eines Atomkerns (Kernspin, eine gequantelte vektorielle Größe, die durch seinen Betrag

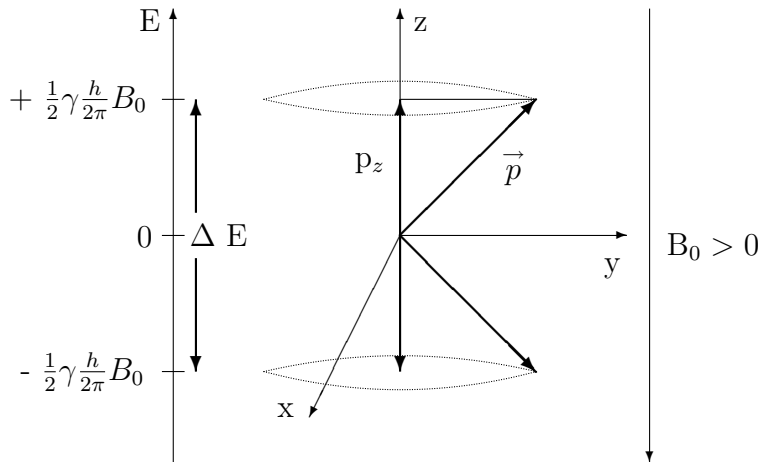
und seine Richtung beschrieben wird) proportional. Der Betrag wird durch die Kerndrehimpuls-Quantenzahl  $I$  festgelegt (Gleichung 1), die Richtungsquantelung durch die Magnetquantenzahl  $m_I$  beschrieben, welche ganzzahlige Werte von  $-I$  bis  $+I$ , also  $(2I + 1)$  Eigenzustände, annehmen kann. Damit kann ein Proton mit  $I = \frac{1}{2}$  zwei Spinzustände, nämlich  $m_l = -\frac{1}{2}$  und  $m_l = +\frac{1}{2}$ , einnehmen (Gleichung 2).

$$|P| = \hbar \sqrt{I(I + 1)}; \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (1)$$

$$p_z = \hbar m_l \quad (2)$$

Für  $\vec{p}$  ergibt sich daraus die Richtungsquantelung, d.h. die Orientierung parallel oder antiparallel zu der willkürlich gewählten  $z$ -Achse im kartesischen Koordinatensystem. Im magnetfeldfreien Fall sind die Spinzustände im allgemeinen energieentartet. Durch das Anlegen eines externen magnetischen Feldes wird die Entartung durch Wechselwirkung von Magnetfeld mit dem magnetischen Kernmoment  $\mu$  aufgehoben. Die erhaltene Energieaufspaltung ( $\Delta E$ ) ist der Feldstärke  $B_0$  proportional (Schema 3).

Schema 3: Richtungsquantelung des Drehimpulses  $\vec{p}$ . Durch Anlegen eines Magnetfeldes ergibt sich eine Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen den beiden Spinzuständen  $m_I \pm \frac{1}{2}$ .



Weiterhin hat das magnetogyrische Verhältnis ( $\gamma$ ), der Quotient aus Kernspin und magnetischem Moment (siehe Gleichung 3), eine charakteristische Stoffkonstante,

Einfluß auf die Größe von  $\Delta E$  und damit auf die Nachweisempfindlichkeit der verschiedenen Kerne.

Kerne mit großem  $\gamma$  sind empfindlich, Kerne mit kleinem  $\gamma$  sind unempfindlich.

$$\gamma = \frac{\mu}{P} \quad (3)$$

Durch Einsetzen der *Bohrschen Frequenzbedingung* (4) in (5) wird Gleichung (6) erhalten, die den Zusammenhang zwischen *Lamor – Frequenz*  $\omega$  und der Energiedifferenz der besetzbaren Niveaus herstellt.

$$\Delta E = h\nu = \hbar\omega \quad (4)$$

$$\Delta E = -\gamma\hbar B_0 \quad (5)$$

$$\omega = \gamma B_0 \quad (6)$$

$\vec{p}$  präzessiert mit  $\omega$  um  $\vec{B}$ , wobei der energieärmere Zustand im thermischen Gleichgewicht nur geringfügig stärker besetzt ist. Erst das Einstrahlen von Energiequanten in der Größe  $\Delta E$  bewirkt die Spininversion.

### 3.2 Chemische Verschiebung

In realen Systemen liegen im Allgemeinen keine isolierten Atomkerne vor, vielmehr sind diese von Elektronen umgeben, was eine Abschirmung des Kernes, insbesondere durch kernnahe Elektronen, zur Folge hat. Somit weist das äußere angelegte Magnetfeld  $B_0$  als Folge dieser Abschirmung am Kernort eine verminderte Feldstärke  $B_{eff}$  auf (Gleichung 7).

$$B_{eff} = B_0 - \sigma B_0 \quad (7)$$

Die Abschirmungskonstante  $\sigma$  ist eine charakteristische Größe, die durch die Elektrendichteverteilung um den Kern und somit durch die Art der chemischen Bindung von Atomen im Molekül beeinflusst wird. Damit wird klar, daß die Zunahme der

elektronischen Abschirmung bei konstanter Magnetfeldstärke eine kleinere Meßfrequenz  $\nu$  notwendig macht.  $\sigma$  setzt sich aus Einzelbeträgen zusammen (Gleichung 8).

$$\sigma = \sigma^{dia} + \sigma^{para} + \sigma' \quad (8)$$

Durch eine Präzessionsbewegung des Bahndrehimpulses  $L$  der den Kern umgebenden Elektronen, bei denen vereinfachend eine kugelförmige Elektronenverteilung angenommen wird, wird ein Strom und damit ein dem äußeren Magnetfeld entgegengesetztes lokales Feld induziert. Dies ist als diamagnetischer Anteil der Abschirmungskonstante ( $\sigma^{dia}$ ) einbezogen. Der paramagnetische Anteil ( $\sigma^{para}$ ) berücksichtigt den Entschirmungsbeitrag, der durch Elektronen mit Bahnmomenten verursacht wird, und damit bei schweren Kernen dominiert. Bei  $^1\text{H}$ -Kernen beinhaltet dagegen  $\sigma^{dia}$  den größten Anteil. Paramagnetischer und diamagnetischer Beitrag haben entgegengesetzte Vorzeichen. Durch  $\sigma'$  werden die übrigen Einflüsse, wie z. B. Lösungsmittel-, Nachbargruppen- oder Konzentrationseffekte, berücksichtigt.

Die chemische Verschiebung liegt im ppm-Bereich und wird als dimensionslose Größe  $\delta$ , bezogen auf die Lage der NMR-Resonanz  $\nu_{ref}$  einer Standardsubstanz berechnet (Gleichung 9).

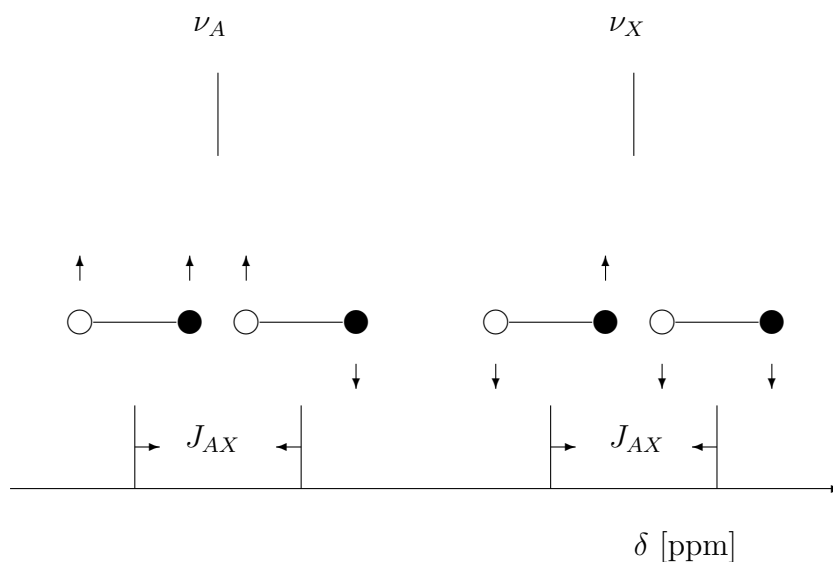
$$\delta = \frac{(\nu_{eff} - \nu_{ref})}{\nu_0} * 10^6 \quad (9)$$

### 3.3 Spin-Spin-Kopplung

Spin-Spin-Kopplungen, die durch Wechselwirkungen über die Bindungselektronen hinweg zwischen Kernen hervorgerufen werden, führen zu geringen Unterschieden innerhalb der Resonanzfrequenzen und damit zu Aufspaltungen der Signale (Hyperfeinaufspaltung). Diese lassen Rückschlüsse auf die Umgebungen der betrachteten Kerne zu.

Für zwei Kerne A und X (jeweils mit einem Kernspin  $\frac{1}{2}$ ) in einem AX-Spinsystem

Schema 4: Aufspaltungsmuster in einem AX-Spinsystem durch Spin-Spin-Kopplung mit der Kopplungskonstante  $J_{AX}$



resultiert aus der Spin-Spin-Kopplung eine Aufhebung der Entartung mit einer Kombination von vier verschiedenen Spinzusammenstellungen unterschiedlicher Energie. Dadurch werden insgesamt vier Linien, je ein Dublett pro Kern, beobachtet (Schema 4).  $J_{AX}$  ist die Kopplungskonstante, deren Betrag strukturabhängig ist und u. a. durch den Torsionswinkel beeinflusst wird, aber unabhängig vom äußeren Magnetfeld ist.

### 3.4 2D Experimente

1D NMR-Spektren haben zwei Dimensionen, wobei die Abszisse der Frequenzachse, die Ordinate der Intensität entspricht. In 2D NMR-Spektren werden hingegen sowohl auf der Abszisse als auch auf der Ordinate die Frequenzen (F1, F2) aufgetragen. Die dritte Dimension, die den Intensitäten entspricht, wird in Konturlinien dargestellt. Sind nun auf den Achsen F1 und F2 jeweils die chemischen Verschiebungen aufgetragen, spricht man von *Verschiebungs – korrelierten* 2D-NMR Spektren.

### 3.4.1 $[^1\text{H}, ^1\text{H}]$ -COSY

Im  $[^1\text{H}, ^1\text{H}]$ -COSY-Experiment werden auf beiden Frequenzachsen die chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H}$ -Resonanzen aufgetragen, wobei Kreuzpeaks anzeigen, welcher Kerne skalar (über Bindungselektronen vermittelte Spin-Spin-Kopplung, die von der Orientierung des Moleküls unabhängig ist und die Feinstruktur des Signals bewirkt) miteinander koppeln. Dabei werden nur Korrelationen beobachtet, wenn die Kerne schon im 1D- $^1\text{H}$ -Experiment aufgelöste Kopplungen besitzen. Die so erhaltenen Kreuzpeaks zeigen *anti-Phase-Dubletts* ( $J_{A,B}$ , aktive Kopplung), wenn zwei Protonen nur miteinander koppeln. In einem Spinsystem, welches aus drei Protonen (A, B, X) besteht, wobei A mit B und X koppelt, B und X aber jeweils nur mit A, kommt es zur aktiven Kopplung  $J_{A,B}$ . Diese wird durch ein *in-Phase-Dublett* ( $J_{A,X}$ ), das passive Kopplung genannt wird, aufgespalten.

### 3.4.2 $[^1\text{H}, ^{13}\text{C}]$ -HSQC

Durch HSQC-Experimente werden 2D-NMR-Spektren erhalten, bei denen auf der F1-Achse die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen und auf der F2-Achse die  $^1\text{H}$ -Verschiebungen korreliert sind. Kreuzpeaks werden zwischen Protonen und Kohlenstoffatomen erhalten, wenn diese direkt aneinander gebunden sind. Quartäre Kohlenstoffatome erzeugen keine Korrelation.

### 3.4.3 $[^1\text{H}, ^{13}\text{C}]$ -HMBC

Durch HMBC-Experimente werden 2D-NMR-Spektren erhalten, bei denen auf der F1-Achse die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen und auf der F2-Achse die  $^1\text{H}$ -Verschiebungen korreliert sind. Es werden *long-range-Kopplungen* zwischen Protonen und Kohlenstoffatomen erhalten, wobei die Intensitäten der Kreuzpeaks von der Größe der Kopplungskonstanten abhängig ist. Beobachtbar sind im Allgemeinen  $^2\text{J}$ - und  $^3\text{J}_{\text{C},\text{H}}$ -Kopplungen, wobei deren Größen vom Spinsystem abhängig sind.

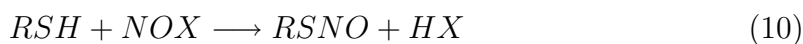


## 4 Diskussion der Ergebnisse

### 4.1 Darstellung, Charakterisierung, Stabilität und Reaktivität von S-Nitrosothiolen: Einführung

#### *Darstellungsmöglichkeiten*

Das Schwefelatom in schwefelhaltigen Verbindungen ist sensitiv gegenüber elektrophilen Angriffen. So führt z.B. die Nitrosierung von Thiolen zu den S-Nitrosothiolen oder Thionitriten. Als nitrosierende Agentien können jegliche Reagenzien die formal  $\text{NO}^+$  beinhalten, wie beispielsweise verschiedene Alkylnitrite, Nitrosylchlorid, salpetrige Säure,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$  oder Natriumnitrit, eingesetzt werden [126, 128]. Sie reagieren nach Gleichung 10. Im Gegensatz zu der verwandten Reaktion, bei der Alkohole durch Nitrosierung zu den Alkylnitriten umgesetzt werden, liegt das Gleichgewicht der S-Nitrosierung beinahe vollständig auf Seiten der Produkte.



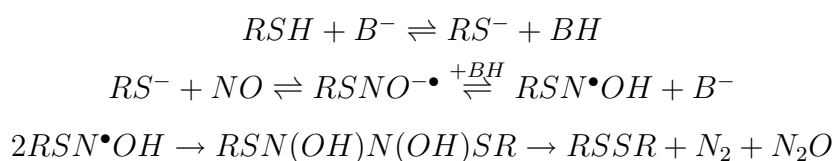
So wurde das S-Nitrosoglutathion von Hart [49] durch Umsetzung des Thiols bei  $0^\circ\text{C}$  in saurer wässriger Lösung mit Natriumnitrit dargestellt und isoliert.

Molekulares  $\text{NO}$  reagiert hingegen nicht mit Thiolen zu den S-Nitrosothiolen. Jedoch bei Anwesenheit von  $\text{O}_2$ , Spuren genügen, können unter anderem  $\text{N}_2\text{O}_4$  [126] oder  $\text{N}_2\text{O}_3$  [128] gebildet werden, welche wiederum als Nitrosierungsmittel bekannt sind. Weitere Untersuchungen des Systems  $\text{NO}/\text{O}_2$  unter physiologischen Bedingungen zeigen aber, daß nicht die allgemein erwarteten Verbindungen  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}^+$  oder  $\text{O}_2\text{NO}^-$  gebildet wurden, sondern eine oder mehrere bisher nicht charakterisierte Spezies  $\text{NO}_x$  [129], die sowohl oxidierende als auch nitrosierende Eigenschaften aufwiesen.

Von Oae et al. [84, 85] wurde die Umsetzung von verschiedenen Thiolen wie z. B.  $n$ -Butyl-,  $t$ -Butyl- und  $\text{Ph-SH}$  mit  $\text{N}_2\text{O}_4$ , welches im Gleichgewicht mit  $\text{NO}^+$  und

$\text{NO}_3^-$  steht [4], beschrieben. Als nitrosierendes Agens konnte nun  $\text{NO}^+$  den Schwefel des Thiols elektrophil angreifen. Die so dargestellten Thionitrite hatten bei  $-2^\circ\text{C}$  Halbwertszeiten zwischen 2 s bis zu 350 min, und es wurde beobachtet, daß diese in Lösungen höherer Thionitrit-Konzentration schneller zerfielen. Die Zerfallsprodukte waren  $\text{NO}$  und die entsprechenden Disulfide. Darüber hinaus zeigte sich, daß die Umsetzung der Thiole (Phenyl-, Benzyl-) mit einer äquimolaren Menge  $\text{N}_2\text{O}_4$  zu der höchsten Ausbeute, ein Überschuß  $\text{N}_2\text{O}_4$  aber zu einer Abnahme des Umsatzes führte. Die Zugabe eines Überschusses  $\text{N}_2\text{O}_4$  zu  $^t\text{BuSH}$  ließ hingegen in der Ausbeute keinen Verlust erkennen. Als besonderes Problem der Nitrosierung durch  $\text{N}_2\text{O}_4$  erwies sich die Entstehung von salpetriger Säure, die den Zerfall zu den Disulfiden beschleunigte [85, 2].

Ferner wurde berichtet, daß in basischen Lösungen die Umsetzung von Thiolen mit  $\text{NO}$ -Gas unter strikter Abwesenheit von  $\text{O}_2$  ebenfalls zu einer Reaktion führt, deren Endprodukt das Disulfid ist [124]. Diese Reaktion von Thiolaten mit molekularem Stickstoffmonoxid unterscheidet sich mechanistisch (Sequenzschema 5) von der konventionellen elektrophilen Nitrosierung. Die intermediär entstehenden Spuren des freien Radikals wurden mittels ESR-Spektroskopie detektiert.



Sequenzschema 5: Möglicher Mechanismus der Disulfidbildung. Umsetzung von Thiolen mit molekularem  $\text{NO}$  bei  $\text{pH} > 4$  [124].

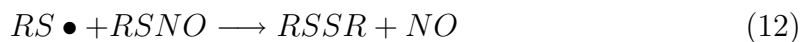
*Möglichkeiten des Zerfalls*

Disulfide und NO sind die Endprodukte des spontanen homolytischen Zerfalls von S-Nitrosothiolen, wobei eine Bindungsspaltung der S-N Bindung erfolgt (Gleichung 11). Die Homolyse wird in der Regel durch Zufuhr thermischer Energie oder durch photochemische Anregung initiiert. In einigen Fällen zersetzen sich die S-Nitrosothiole auch schon in der Dunkelheit und in der Kälte.

Der photochemisch induzierte Zerfall wurde von Barret et al. untersucht [105].



Die entstandenen Thiylradikale können entweder mit einem weiteren Molekül Thionitrit (siehe Gleichung 12), oder durch Rekombination (Gleichung 13) zu den entsprechenden stabilen Disulfiden reagieren. Durch ESR-spektroskopische Untersuchungen konnte die Existenz von Thiylradikalen nachgewiesen werden [105].



Kinetische Untersuchungen des spontanen Zerfalls von Thionitriten ließen erkennen, daß dieser schon durch Spuren von  $Cu^{2+}$  katalysiert werden kann [9, 25]. Im ersten Schritt der durch Metallionen induzierten Katalyse wurde die Reduktion von  $Cu^{2+}$  durch ein Thiolat zum  $Cu^{1+}$ , unter Bildung des Disulfids (Gleichung 14), und im zweiten Schritt die Oxidation des entstandenen  $Cu^{1+}$  durch ein Thionitrit angenommen. Dabei wurde das Thiolat und  $Cu^{2+}$  unter Abspaltung von NO zurückgebildet (Gleichung 15).



Andere Metallionen wie  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  oder  $\text{Fe}^{3+}$  wiesen keinen,  $\text{Fe}^{2+}$  einen geringen katalytischen Effekt auf [9, 69, 111]. Weiterführend wurde aufgezeigt, daß auch an Peptide oder Proteine gebundenes  $\text{Cu}^{2+}$  durch Thiolate zum  $\text{Cu}^+$  reduziert werden kann [26]. In einer ESR-spektroskopischen Untersuchung der  $\text{Cu}^{2+}$  katalysierten Zersetzung von S-Nitroso-N-acetyl-D,L-penicillamin (SNAP) konnte aber keine Änderung im  $\text{Cu}^{2+}$  Spektrum beobachtet werden und damit der postulierte Redoxzyklus nicht untermauert werden.

Tabelle 2: Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung des  $\text{Cu}^{2+}$  katalysierten Zerfalls verschiedener S-Nitrosothiole [8].

$$v = k[\text{RSNO}] [\text{Cu}^{2+}] + k'$$

S-Nitrosothiol	$k [\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}]$	$k' [\text{s}^{-1}]$
SNAP	$20 \pm 1$	$8 * 10^{-4}$
S-Nitrosopenicillamin	$67000 \pm 2000$	0.16
S-Nitrosocystein	$24500 \pm 500$	0.08
S-Nitrosocysteinethylester	$270000 \pm 11000$	0.02
S-Nitroso-N-acetylcystein	0	
2-Hydroxy-S-nitrosoethanthiol	0	

Von Askey et al. [8] wurde eine Kinetik 1. Ordnung (pH 7.4) des katalysierten Zerfalls von SNAP über einen weiten Bereich verschiedener  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentrationen ermittelt, welcher durch Zugabe des zweifachen Überschusses des Metallionenchelators EDTA vollständig unterdrückt wurde. Eine abweichende Kinetik wurde in Gegenwart einer sehr geringer  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration festgestellt. Der vom Metall induzierte überlagert durch den spontanen Zerfall wird dafür als Erklärung herangezogen. Für sehr hohe  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentrationen wurde ein Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung ausgemacht. Untersuchungen der Zerfälle mit Kinetik 2. Ordnung an verschiedener S-Nitrosothiole gaben Anzeichen, daß eine Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit und der Struktur vorhanden war. Die höchsten Geschwindigkeiten wurden nachge-

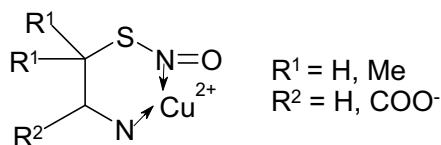


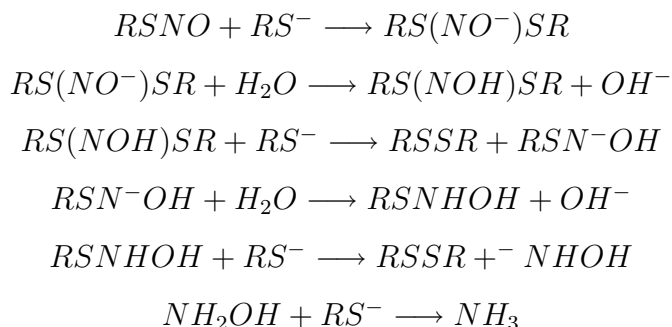
Abbildung 6: Vermutlicher Übergangszustand der  $\text{Cu}^{2+}$  katalysierten Zersetzung von RSNO .

wiesen, wenn ein  $\text{Cu}^{2+}$ -Komplex (Abbildung 6) als Intermediat angenommen werden konnte. In Tabelle 2, Seite 2 sind Geschwindigkeitskonstanten der Zerfallskinetik 2. Ordnung verschiedener S-Nitrosothiole dargestellt.

Ebenfalls wurde der Zerfall von S-Nitrosothiolen durch hohe Thiol-Konzentrationen beschleunigt, wobei gleichermaßen Disulfide gebildet wurden. Abweichend blieb aber der Zusatz von  $\text{Cu}^{2+}$  oder von EDTA ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit der Zersetzung [105, 58, 110]. Ferner wurde aus diesen Umsetzungen nun nicht NO als Hauptprodukt der stickstoffhaltigen Komponenten sondern Ammoniak erhalten [24]. Darüber hinaus wurde die Geschwindigkeit dieses Zerfalls zwar durch den pH beeinflußt, war indessen von der Struktur des S-Nitrosothiols unabhängig. Diese Charakteristika führten zu der Annahme, daß hier das Thiolation als reaktive Spezies mit dem Thionitrit reagiert (Sequenzschema 7). Normalerweise liegt das Thiolatanion in sehr geringer Konzentration neben den S-Nitrosothiolen vor, und wird daneben durch die Reversibilität der RSNO-Synthese gebildet [16].

#### *Stabilität von S-Nitrosothiolen*

Besonders stabile Thionitrite wurden erhalten, wenn das am Schwefel gebundene Kohlenstoffatom sterisch anspruchsvolle Substituenten trug, wie z. B. bei *t*Butyl- [62], Triphenylmethyl-thionitrit [97, 6] und S-Nitroso-N-acetyl-D,L-penicillamin (SNAP). Nitrosothiole sind stark farbige Verbindungen, die rot, grün oder gelb gefärbt sein können. Als eines der ersten S-Nitrosothiole wurde von Vorländer und Mittag [116] das Triphenylmethylthionitrit  $((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CSNO})$  beschrieben, welches



Sequenzschema 7: Durch Thiolat katalysierter Zerfall von S-Nitrosothiolen unter Bildung von Disulfiden und Ammoniak [24].

durch Nitrosierung des Thiols mit  $N_2O_3$  oder  $N_2O_4$  erhalten wurde. Dieses Thionitrit ist ein grüner Feststoff mit der auffallenden Eigenschaft, in "konzentrierter Lösung im durchfallenden Lichte dunkelrot, im auffallenden Lichte grün" zu erscheinen. Diese Verbindung gehört zu den wenigen stabilen Nitrosothiolen, und die Struktur konnte durch Festkörperstrukturanalyse bestimmt werden [6]. Das Molekül lag im Festkörper ausschließlich in der anti-Konformation vor, wobei eine beinahe planare Anordnung mit einem Torsionswinkel (C-S-N-O) von  $157.7^\circ$  beobachtet wurde. Zum Vergleich wurden DFT Berechnungen am System Me-SNO durchgeführt, die für eine Rotation um den C-S-N-O-Torsionswinkel eine Rotationsbarriere von  $12.86 \text{ kcal. mol}^{-1}$  ergaben und im Übergangszustand zu einer Aufweitung der S-N-Bindung und damit einhergehend zu einer Verringerung der N-O Bindungslänge und des O-N-S- Bindungswinkels führten. Damit würde eine Aufhebung der Planarität über die Rotationsbarriere zu einer Destabilisierung der S-N-Bindung und damit zur Homolyse führen.

Ferner wurde die Differenz der Energien im Grundzustand zwischen syn- und anti-Konformation für das Me-SNO berechnet, mit dem abweichenden Ergebnis, daß die syn-Konformation um ca.  $0.07 \text{ kcal mol}^{-1}$  stabilisiert wäre. Für andere S-Nitrosothiole sollte die Begünstigung einer Konformation aber vom sterischen Anspruch des organischen Restes abhängen.

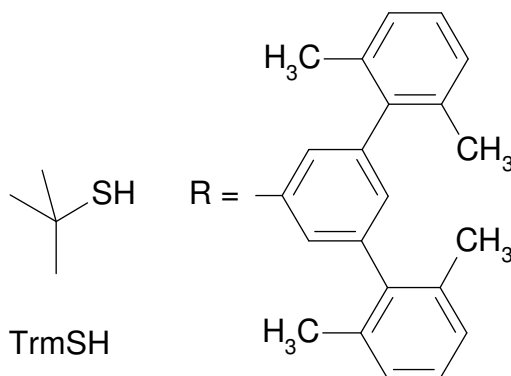


Abbildung 8: Sterisch anspruchsvolles Thiol [45].

Das ungewöhnlich stabile Thionitrit SNAP, wurde von Ravichandran et al. [38] dargestellt und durch Festkörperstrukturanalyse charakterisiert. Die Verbindung, ein grüner Feststoff ( $\lambda = 595$  nm), konnte für  $9\frac{1}{2}$  Monate unzersetzt aufbewahrt werden. Für die Stabilität dieses S-Nitrosothiols war die Acetylgruppe am Stickstoff von grundlegender Wichtigkeit. Im Falle des primären Amins S-Nitrosopenicillamin (SPEN) konnte das Produkt nicht isoliert werden.

Ein weiteres stabiles S-Nitrosothiol (TrmSH) (Abbildung 8) wurde von Goto et al. [45] synthetisiert. Durch Umsetzung des Thiols mit *t*-Butylnitrit in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur wurde das Thionitrit als dunkelgrüner Feststoff erhalten. Die Einkristallstrukturbestimmung zeigte, daß die Verbindung in einem Gemisch aus syn und anti-Isomeren (Fehlordnung des Sauerstoffatoms, über zwei Lagen) in einem Verhältnis 0.67 : 0.33 kristallisierte. Die auf innere Rotation um die S-N-Bindung zurückgeführte Unordnung wurde durch theoretische Berechnungen auf eine Energiedifferenz um  $0.15 \text{ kcal mol}^{-1}$  zugunsten der syn-Konformation zurückgeführt.

Weniger beständig und schwer zu isolieren zeigte sich das Nitrosothiol des Cysteins [18]. Nach Aufarbeitung wurde das durch Homolyse entstandene Cystin als Hauptprodukt erhalten. Von Maycock und Stoodley [68], die dieses System ebenfalls untersuchten, wurde als Endprodukt die thiocarbocyclische Säure des Cysteins (Abbildung 9, links) isoliert, wobei als Interpretation des Ringschlusses die Bildung ei-

nes intermediären Diazoniumions (Abbildung 9, rechts) angeführt wurde. Die dafür notwendige N-Nitrosierung wurde aber nur nach einer längeren Reaktionszeit beobachtet.

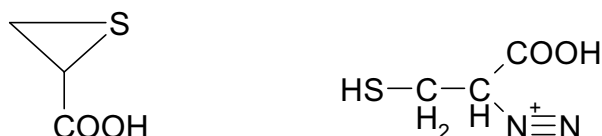


Abbildung 9: Strukturformel der thiocarboxyclischen Säure (links) und des Diazoniumions (rechts)

#### *Reaktivität von S-Nitrosothiolen*

In Folge der stärkeren Nucleophilie des Schwefels verglichen mit der des Sauerstoffs werden die S-Nitroso-Verbindungen sehr viel schneller gebildet als die entsprechenden Sauerstoff- oder Stickstoff-Spezies. Damit einhergehend weist die S-N-Bindung eine größere Instabilität auf als die O-N-Bindung und neigt entsprechend schneller zu homolytischer Spaltung [126]. Kinetische Untersuchungen an säurekatalysierten Nitrosierungen verschiedener Thiole wiesen nach, daß es sich um sehr schnelle Reaktionen 3. Ordnung mit Geschwindigkeitskonstanten von  $47 (^t\text{Bu-SH})$  -  $4760 \text{ l}^2\text{mol}^{-2}\text{s}^{-1}$  ( $\text{HOOC}_3\text{H}_4\text{-SH}$ ) handelte [62, 27].

Gemäß des stärkeren basischen Charakters des Sauerstoffs verglichen mit dem des Schwefels liegt das Gleichgewicht der O-Nitrosierung stärker auf der Seite der Edukte [126].

Von Arulsamy et al. [6] wurden cyclovoltametrische Untersuchungen an einigen S-Nitrosothiolen durchgeführt, wobei der reduktive Zerfall beobachtet wurde, während sich diese Verbindungen stabil gegenüber elektrochemischer Oxidation zeigten.

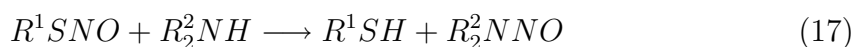
Überdies ist seit einiger Zeit bekannt, daß S-Nitrosothiole in Transnitrosierungs-



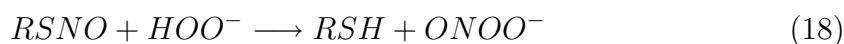
reaktionen mit Thiolaten reagieren [10] (Gleichung 16). Durch kinetische Studien konnte nachgewiesen werden, daß dabei über einen weiten pH-Bereich das Thiolatanion in einer nukleophilen Substitution den Stickstoff der NO-Gruppe angriff [77] (Sequenzschema 7, Seite 7, 1. Gleichung).



Auch Reaktionen von S-Nitrosothiolen mit stickstoffzentrierten Nukleophilen sind untersucht worden. So wurde z.B. das S-Nitrosopenicillamin (SPEN) mit primären, sekundären und tertiären aliphatischen Aminen umgesetzt [11]. Das S-Nitrosothiol reagierte mit sekundären Aminen, in einem pH-Bereich, in welchem das Amin als Ammoniumion vorlag, quantitativ zu Nitrosaminen <sup>1</sup> (Gleichung 17), während es mit primären Aminen einen inaktiven RSNO-Aminkomplex formte [77].



Eine entsprechende Reaktionen wurden auch bei der Umsetzungen mit Wasserstoffperoxid zu den Peroxinitriten gefunden [22] (Gleichung 18).



Untersuchungen an Reaktionen von S-Nitrosothiolen mit schwefelzentrierten Nukleophilen wurden von Munro und Williams [78] durchgeführt. Umsetzung des S-Nitrosothiols mit einem Sulfit führte zur Bildung eines Nitrosylsulfonats, welches mit einem weiteren Sulfition zu einem Hydroxylaminderivat reagierte (Gleichungen 19, 20).

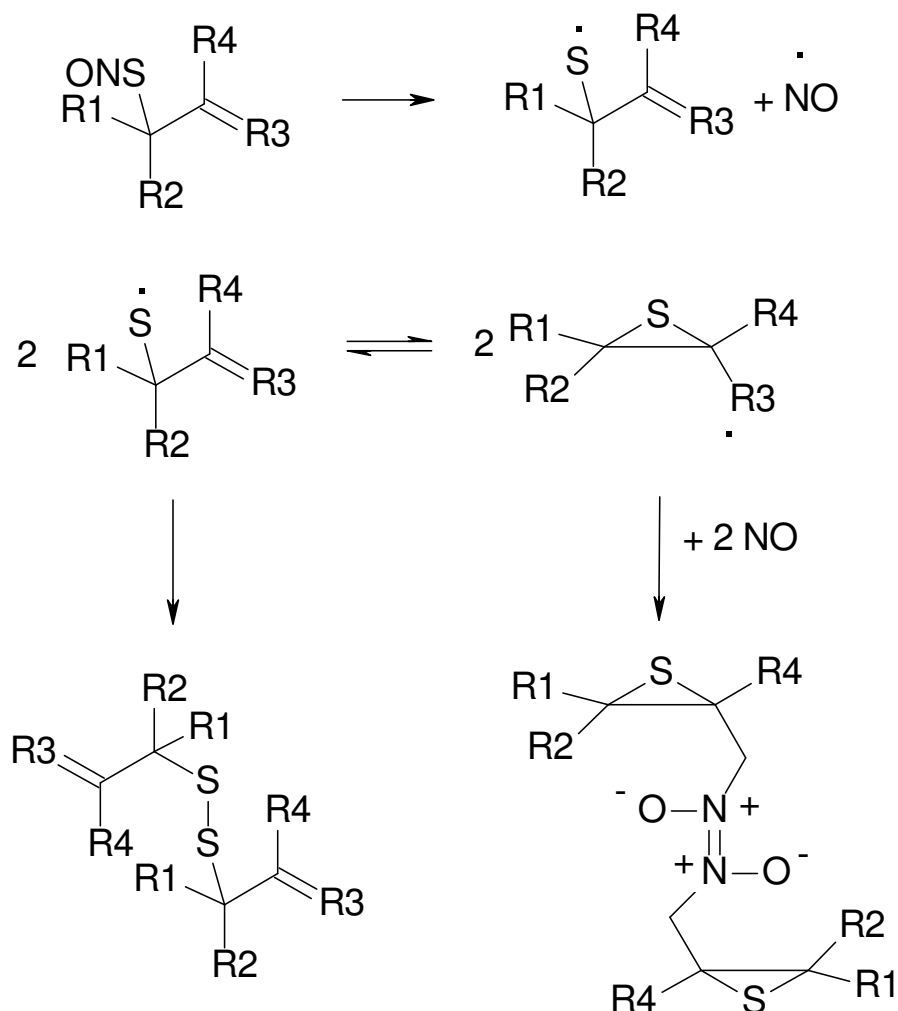



---

<sup>1</sup>Nitrosamine werden verdächtigt, Krebs der Lunge, der Nebenhöhlen, des Gehirns, der Speiseröhre, des Magens, der Blase und der Nieren zu verursachen. Bei chronischer Exposition kann das genetische Material verändert werden [103].



Motherwell und Mitarbeiter bewiesen, daß allylische S-Nitrosothiole unter thermischer Belastung über einen Ringschluß zum Thioepoxid als Hauptprodukt und einem Disulfid reagierten [21] (Sequenzschema 10).



Sequenzschema 10: Thermische Umwandlung eines allylischen S-Nitrosothiols nach Motherwell [21].

Als Mechanismus wurde im ersten Schritt die Bildung eines allylischen Thiylradikals postuliert, das in einer Ringschlußreaktion ein thermodynamisch begünstigtes kohlenstoffzentriertes Radikal bildet, welches nun entweder mit NO oder in einem Radikal-Kettenmechanismus mit einem weiteren S-Nitrosothiol zu dem Nitrosodimer reagieren kann.

#### *Charakterisierung von S-Nitrosothiolen*

Gemäß Kresze et. al. weisen *t*Butyl- (2.63 D) und Tritylthionitrit (1.93 D) in Benzol hohe, voneinander abweichende Dipolmomente auf. Diese Werte waren vergleichbar mit denen von Nitriten (RONO) und größer als die von Nitroverbindungen (RONO<sub>2</sub>). Die gemessenen Dipolmomente der Thionitrite stimmten nicht mit den berechneten überein, was einerseits auf eine Einschränkung der inneren Rotation, andererseits auf eine starke Polarisierbarkeit der SNO-Gruppe zurückgeführt wurde [61]. Damit wäre die Elektronenverteilung dieser Gruppe durch das Feld des Molekülrestes beeinflussbar. Die hohen Dipolmomente der Thionitrite wurden von Kresze et al. auf die Beteiligung von polaren Grenzstrukturen zurückgeführt, die entsprechende Mesomerie ist in Abbildung 11 dargestellt.

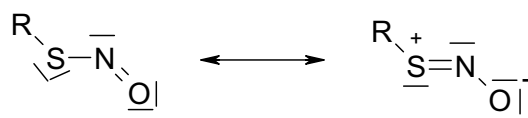


Abbildung 11: Grenzformen der möglichen Mesomerie von S-Nitrosothiolen.

*IR*-Untersuchungen von Oae et al. [86] an Alkylnitriten, -nitraten, Thionitriten und -nitraten zeigten, daß die Schwefel-Verbindungen Absorptionsbanden bei größeren Wellenlängen als die Sauerstoff-Verbindungen, als Folge der geringeren Ionisierungsenergie von S verglichen mit O, aufzeigten (Tabelle 3). Entsprechende Ergebnisse wurden auch bezüglich der Lage der C=O Streckschwingungen von Estern und

Thioestern erhalten [83]. Der Zusammenhang von Wellenzahl und Bindungsordnung ist seit langem bekannt [65, 15]. Es wurde nachgewiesen, daß benachbarte Gruppen mit elektronenziehendem Einfluß Bindungsordnung und Lage der Valenzschwingungen erhöhen, während Gruppen, die an der Mesomerie teilhaben können, diese erniedrigen.

Tabelle 3: IR Absorptionsbanden ( $\text{cm}^{-1}$ ) verschiedener O-, S-Nitroso- und Nitroverbindungen.

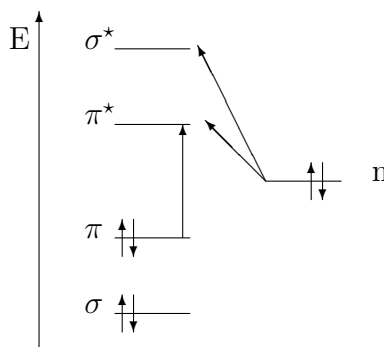
	NO	NO <sub>2</sub> asym	NO <sub>2</sub> sym	O-N bzw. S-N	CO
<sup>t</sup> ButylONO	1620			800, 755	[86]
<sup>t</sup> ButylONO <sub>2</sub>		1608	1292	860	[86]
<sup>t</sup> Butyl-SNO	1490			760	[86]
<sup>t</sup> Butyl-SNO <sub>2</sub>		1510	1300, 1257	820	[86]
Trityl-SNO	1514 - 1480				[61]
<sup>t</sup> Butyl-SNO	1528 - 1493			670, 662	[61]
R <sub>(Aliphät)</sub> -CO					1705 - 1725 [14]
R <sub>(Aromat)</sub> -CO					1680 - 1700 [14]

Die NO-Valenzschwingung des <sup>t</sup>Butyl- und Triphenylmethyl-SNO war eine breite, stark strukturierte Bande ( $1480 - 1520 \text{ cm}^{-1}$ ) [61], ähnlich der NO-Bande von Alkyl-nitriten, was ebenfalls durch die bereits oben postulierte Rotationsisomerie (siehe Dipolmomente) erklärt wurde [112]. Von Arulsamy et al. [6] wurde das Auftreten dieser breiten Bande hingegen durch Verunreinigung des S-Nitrosothiols mit bereits entstandenem Disulfid erklärt und ein Vorhandensein von Rotationsisomeren nicht beobachtet, vielmehr wurden lediglich zwei Banden bei  $\sim 1500$  und  $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$  für die N-O bzw. S-N Schwingungen beschrieben.

Wie bereits erwähnt handelt es sich bei den S-Nitrosothiolen um intensiv farbige Verbindungen (gelb, grün oder rot), die im *UV*-Spektrum Banden zwischen 330 - 350 nm ( $\epsilon = 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) und zwischen 550 - 600 nm ( $\epsilon = 20^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) erkennen lassen [128].

Oftmals werden zur Interpretation der Elektronenspektren von Molekülen die Elektronenübergänge (Banden) beteiligter Molekülorbitale verwendet, wobei die Anregungen von Elektronen aus besetzten bindenden ( $\sigma$ ,  $\pi$ ) oder nichtbindenden (n) Orbitalen in leere antibindende ( $\sigma^*$ ,  $\pi^*$ ) Orbitale diskutiert wird (Abbildung 12). Die nicht eingezeichneten  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ - und  $\sigma \rightarrow \pi^*$ -Übergänge liegen in einem instrumentell schwer zugänglichen Spektralbereich des *fernen UV* und sollen hier nicht weiter behandelt werden.

Abbildung 12: Energieniveau-Diagramm und mögliche Übergänge.



Untersuchungen von Kresze und Uhlich [61] an Elektronenspektren des *t*Butyl- und Tritylthionitrits wiesen drei Banden im Bereich von 600, 340 und 230 nm auf, deren Lagen, anders als bei Nitriten [3], nicht durch die Polarität des Lösungsmittels beeinflusst wurden. Der Extinktionskoeffizient ( $\log \epsilon = 1.54$ ) der Bande bei 600 nm des Tritylthionitrits war über einen Konzentrationsbereich von  $0.0067 - 0.05 \text{ Mol L}^{-1}$  (in Benzol) unverändert. Damit konnte eine Assoziation ausgeschlossen werden. Die Absorption bei 600 nm wurde nach Lage und Intensität einem  $n_N \rightarrow \pi^*$ -Übergang zugeordnet.

Die im Folgenden diskutierten Elektronenübergänge ( $n_N \rightarrow \pi^*$ ,  $n_O \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) und die ihnen zugeordneten Wellenzahlen sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Durch Vergleich der UV-Spektren von Phenyl-NO und  $t$ Bu-NO wurden Unterschiede bezüglich der Energien des  $n_N \rightarrow \pi^*$ -Überganges ersichtlich. [61]. So beinhaltet der  $n_N \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Phenyl-NO eine geringere Anregungsenergie. Dies wurde auf eine mögliche Wechselwirkung des aromatischen Systems mit der NO-Gruppe zurückgeführt. Entsprechend wurden unterschiedliche Energien der  $n_N \rightarrow \pi^*$  bzw.  $n_O \rightarrow \pi^*$  der Schwefel- ( $t$ Bu-SNO) und Sauerstoffverbindung (Alkyl-ONO) beobachtet, wobei für den  $n_N \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Thionitrits geringere Anregungsenergien beobachtet wurden, was auf eine stärkere Wechselwirkung mit dem NO zurückgeführt wurde.

Tabelle 4: Zuordnung von UV-Banden zu den Elektronenübergängen einiger NO-Verbindungen.

Verbindung	Übergang			Lösungsmittel	
	$n_N \rightarrow \pi^*$	$n_O \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$		
$t$ Bu-SNO	599	339	229	Heptan	[61]
Trityl-SNO	606	347	n.B.	Heptan	[61]
Phenyl-NO	833 - 667		260		[61]
$t$ Bu-NO	665	397, 380	201		[86]
$t$ Bu-ONO	397 - 339		219, 196		[86]
Alkyl-ONO	385 - 313		270		[61]
$t$ Bu-SNO <sub>2</sub>		342	228, 198		[86]
$t$ Bu-SNO <sub>2</sub>			271		[61]

Wang et al. [119] untersuchten den elektronischen Einfluß von Substituenten in  $\alpha$ -Position zum Schwefel an verschiedenen S-Nitrosothiolen mittels  $^{15}\text{N}$ -NMR- und UV-VIS-Spektroskopie. Sie konnten nachweisen, daß die NMR-Signale der primären

Thionitrite bei höherem Feld (726.2 - 731 ppm) und der tertiären bei niedrigerem Feld (790.8 (SNAP) - 791.3) beobachtbar waren. Ein interessanter Effekt zeigte sich bei den  $^{15}\text{N}$ -NMR-Verschiebungen der sekundären S-Nitrosothiole. Die Substitution mit der elektronendonierenden Methylgruppe bewirkte eine Verschiebung zu tieferem Feld zu 728.6 ppm, während ein elektronenziehender Substituent zu einer starken Verschiebung zu höherem Feld (715.4 ppm) führte.

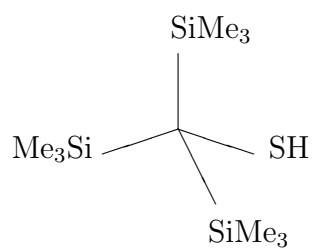
Entsprechendes wurde auch bei den UV-VIS-Untersuchungen beobachtet. Die Absorption bei  $\lambda_{max}$  der primären Thionitrite lag im Bereich zwischen 544 und 547 nm, während die der tertiären zu größeren Wellenlängen (590 - 591 nm) verschoben waren (Tabelle 8, Seite 39). Die Absorption bei  $\lambda_{max}$  mit der geringsten Wellenlänge (540 nm) wurde wiederum für das sekundäre S-Nitrosothiol mit elektronenziehendem Substituenten beobachtet.

Von Levy und Lichter [63] wurde der Zusammenhang zwischen der ansteigenden Entschirmung des  $^{15}\text{N}$ -Kerns mit der Abnahme der Energie des  $n_N \rightarrow \pi^*$  Übergangs beschrieben.

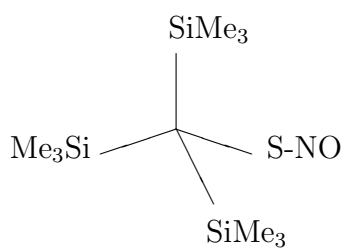
Somit wäre die Wechselwirkung des Schwefelatoms mit dem Elektronensystem der NO-Gruppe in S-Nitrosothiolen vergleichbar der Wechselwirkung des  $\pi$ -Systems mit der NO-Gruppe im Nitrobenzol. Diese wären in beiden Fällen im Grundzustand gering, im ersten angeregten Zustand aber deutlich stärker [61], und würde durch Einführung eines organischen Restes mit Donoreigenschaften noch effektiver.

Temperaturabhängige  $^{15}\text{N}$ -NMR-Messungen am Tritylthionitrit [6] wiesen auf ein dynamisches Verhalten von S-Nitrosothiolen in Lösung hin. So konnte gezeigt werden daß Temperaturerniedrigung zu einer Verbreiterung des Signals führte, und bei  $-81^\circ\text{C}$  konnte die Aufspaltung des Signals in zwei Peaks beobachtet werden (syn, anti), woraus eine Rotationsbarriere von  $10.7 \pm 0.7$  kcal/mol berechnet wurde. Dieses Ergebnis stand im Einklang mit der berechneten Barriere des Systems Me-SNO (vergl. *Stabilität von S-Nitrosothiolen*).

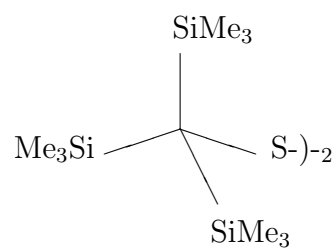
## 4.2 Nitrosierung der Thiole 1a, 2a, 3a und 4a



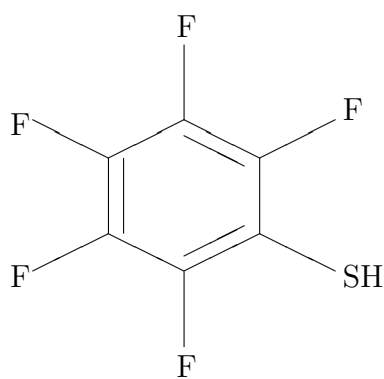
1a



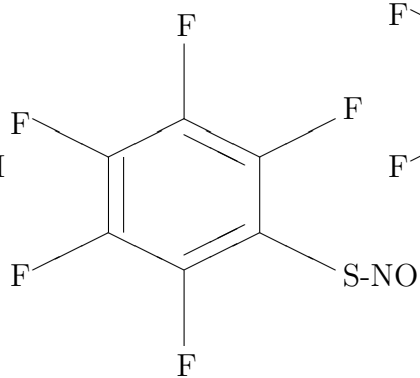
1b



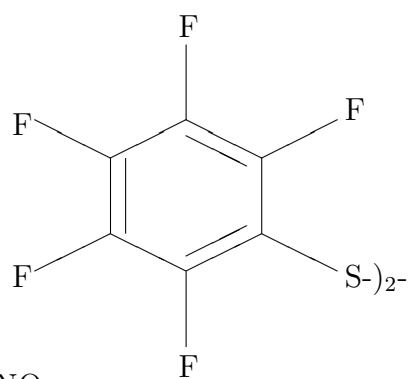
1c



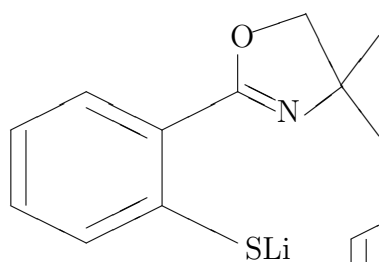
2a



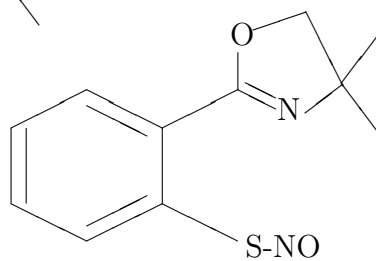
2b



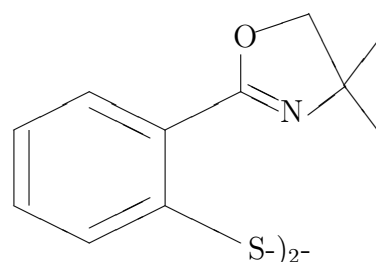
2c



3a



3b



3c



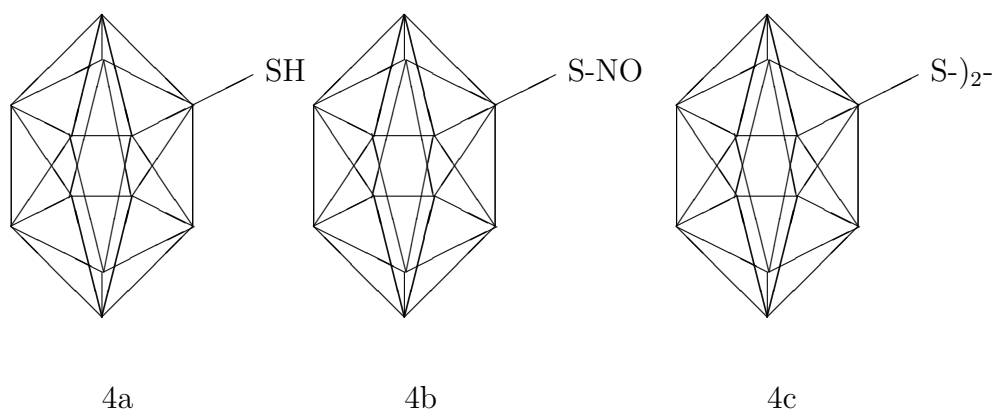


Abbildung 13: Liste der nummerierten Verbindungen.

Wie einführend beschrieben ist die Lebensdauer der verschiedenen S-Nitrosothiole sehr unterschiedlich. Um nun das Konzept der Nitrosierung von Thiolen auf Selenole bzw. Selenolate übertragen zu können, mußte als Modellverbindung ein S-Nitrosothiol gefunden werden, das sich durch besondere Stabilität auszeichnete. Dazu wurden die elektronischen und sterischen Einflüsse des organischen Restes des Thiols variiert.

Es wurden Nitrosierungsreaktionen an den Thiolen, **2a** mit stark elektronenziehendem organischen Rest, **3a** mit der Möglichkeit der internen Chelatisierung, **4a** mit sowohl elektronenziehenden Eigenschaften als auch geringem sterischen Anspruch und **1a** mit hohem sterischen Anspruch, untersucht.

Die oben beschriebenen Thiole wurden mit verschiedenen Nitrosierungsmitteln umgesetzt und reagierten augenblicklich, was durch Farbwechsel beobachtet werden konnte. Die Thiole **3a** und **4a** wurden bei  $-20^{\circ}\text{C}$  nitrosiert, während **2a** zur Stabilisierung des Produktes bei  $-50^{\circ}\text{C}$  umgesetzt werden mußte. Das Thiol **1a** reagierte bei  $-78^{\circ}\text{C}$  nicht mehr mit dem Nitrosierungsmittel, konnte aber bei Raumtemperatur zu einem stabilen und isolierbaren S-Nitrosothiol **1b** umgesetzt werden. Die anderen Thionitrite waren deutlich instabiler; **2b** zersetzte sich bereits bei einer Temperatur wenig oberhalb  $-50^{\circ}\text{C}$ .

Das Entweichen von molekularem  $\text{N}=\text{O}$  durch Homolyse der Verbindungen **2b**

(spontane, zu beobachtende Gasentwicklung aus der Reaktionslösung) und **1b** (massenspektrometrische Methode: dynamisches Headspace des Feststoffes) konnte nachgewiesen werden.

Die Elektronenspektren der Verbindungen **4b** und **1b** wiesen Banden auf, die den  $n_N \rightarrow \pi^*$ -Übergängen zugeordnet werden konnten.

In den Spektren der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen der S-Nitrosothiole **1b**, **3b** und **4b** konnten Banden beobachtet werden, die sich der Vibration der N=O Gruppe zuordnen ließen.

#### 4.2.1 Umsetzung von Pentafluorphenylthiol (**2a**) mit *t*-Butylnitrit

Das farblose Thiol **2a** wurde mit *t*-Butylnitrit versetzt und eine augenblickliche Umsetzung durch Farbwechsel beobachtet, bei der eine tiefrote Lösung erhalten wurde. Das Experiment wurde bei -50°C durchgeführt, wobei schon eine geringe Temperaturerhöhung zu einer heftigen Zersetzung unter beobachtbarer Entwicklung eines Gases und Entfärbung führte.

Durch massenspektrometrische Untersuchung konnte das entstandene Gas als molekulares N=O aus dem Gasraum oberhalb der Probe identifiziert werden. Eine  $^{19}\text{F}$ -NMR-Messung der nunmehr gelblichen Lösung wies das Disulfid **2c** (-132.5, -148.9, -160.5) und das Thiol **2a** (-137.8, -159.5, -162.5) durch jeweils drei Multipletts (AA'BB'X-System) der o, m und p-ständigen Fluoratome, im ungefähren Verhältnis 88 zu 12 % nach.

Das S-Nitrosothiol **2b** konnte weder isoliert, noch spektroskopisch nachgewiesen werden. Allerdings wiesen die Endprodukte der Umsetzung auf die kurzzeitige Bildung von **2b** hin, da die bekannten Produkte des spontanen homolytischen Zerfalls von Thionitriten, N=O und Disulfid, nachgewiesen werden konnten.

### 4.2.2 Umsetzung von Lithium-[2(4,4-dimethyl-2-oxazoliny)phenyl]-thiolat (**3a**) mit <sup>t</sup>Butylnitrit

Aus der Umsetzung von **3a** mit <sup>t</sup>Butylnitrit bei -20°C wurde eine rot-grüne Lösung erhalten, das S-Nitrosothiol **3b** konnte allerdings nicht isoliert werden. Aber auch bei dieser Umsetzung wiesen die UV-VIS- und IR-Spektren auf die Bildung von **3b** hin. Im UV-VIS-Spektrum konnte eine Verschiebung der Absorptionen zu kleineren Wellenlängen vom Thiolat (ein grün-gelber Feststoff) zum S-Nitrosothiol beobachtet werden. Eine Auflistung der UV-VIS-Daten befindet sich in Tabelle 5. Die Bande im Bereich von 600 nm konnte aufgrund des sehr kleinen Absorptionskoeffizient offenbar nicht aufgelöst werden.

Tabelle 5: Vergleich der Absorptionen im UV-VIS-Spektrum von **3a** und **3b**.

	<b>3a</b>	<b>3b</b>
Wellenzahlen [cm <sup>-1</sup> ]	226 (3.62)	218 (2.89)
(logε)	314 (2.99)	304 (2.28)

Im IR-Spektrum von **3b** konnten im Vergleich zum Thiolat zwei zusätzliche Schwingungen beobachtet werden, wobei jene bei 1467 cm<sup>-1</sup> der N=O- Schwingung, jene bei 1364 Wellenzahlen hingegen bis jetzt nicht sinnvoll zugeordnet werden konnte. Das Auftreten dieser Schwingung konnte durch das eingesetzte Nitrosierungsmittel (<sup>t</sup>Butylnitrit) nicht erklärt werden. In einem Kontrollexperiment, in dem das Thiolat **3a** mit NOCl umgesetzt worden war, wurden die entsprechenden Schwingungen bei 1461 und 1379 cm<sup>-1</sup> reproduziert.

Eine denkbare Interpretation der IR-Schwingung bei 1364 cm<sup>-1</sup> könnte in der in Abbildung 14 dargestellten Koordination des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms an Schwefel zu finden sein. Als Folge dieser Wechselwirkung könnte davon ausgegangen werden, daß die Elektronendichte am NO erhöht und formal NO<sup>-</sup>

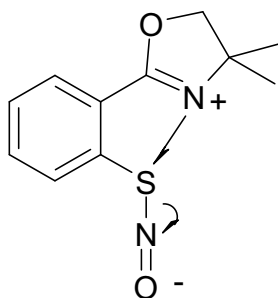


Abbildung 14: Erhöhung der Elektronendichte am NO in Folge der Koordination des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms an Schwefel.

entstände. Damit würde die NO-Bindungsordnung erhöht und die entsprechende Schwingung bei geringerer Wellenzahl liegen.

Zur Charakterisierung von **3b** wurden  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen durchgeführt und die erhaltenen Spektren mit denen des Thiolats **3a** und des als Endprodukt erhaltenen Disulfids **3c** verglichen. In Tabelle 6 sind die Verschiebungen der Resonanzen der Oxazolinylgruppe aufgelistet. Durch die NMR-Messungen konnte nachgewiesen werden, daß nach der Umsetzung mit dem Nitrosierungsmittel kein Thiolat mehr vorhanden, und **3c** noch nicht gebildet worden war. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum konnten alle erwarteten Signale, bis auf die Resonanz eines quartären Kohlenstoffatoms, welches durch die Signale des Lösungsmittels überdeckt wurden, beobachtet werden.

#### 4.2.3 Umsetzung von o-Carbaboranylthiol (**4a**) mit $^t\text{Butylnitrit}$

Umsetzung von **4a** bei  $-20^\circ\text{C}$  mit  $^t\text{Butylnitrit}$  führte zur sofortigen Farbänderung von farblos zu rot; ein Zerfall unter Gasentwicklung wurde nicht beobachtet. Die spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionslösung wiesen auf die Bildung des S-Nitrosothiol **4b** hin. Eine Isolierung dieser Verbindung war aber auch nicht möglich. Im UV-VIS-Spektrum wurden Banden bei 288 nm ( $\log \epsilon = 4.17$ ), 382 nm ( $\log \epsilon =$

Tabelle 6: Verschiebungen der Resonanzen der  $^{13}\text{C}$  und  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen: S-Nitrosothiol **3b**, Thiolat **3a** und Disulfid **3c**. \* Signal wurde durch das des Lösungsmittels überdeckt; \*\* Signal des quartären Kohlenstoffatoms wurde nicht aufgelöst

NMR-Messung		S-Nitrosothiol ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	Thiolat (THF- $\text{d}_8$ ) ( $\delta$ )	Disulfid ( $\text{CDCl}_3$ )
$^{13}\text{C}$	C- <u>C</u> $\text{H}_3$	28.5	29.3	28.5
	<u>C</u> - $\text{CH}_3$	69.0	*	68.8
	O- $\text{CH}_2$	78.4	78.3	78.8
	C=N	160.5	**	160.7
$^1\text{H}$	$\text{CH}_3$	1.19	1.34	1.44
	O- $\text{CH}_2$	3.63	3.97	3.98

4.06) und eine bei 580 nm mit sehr geringem Absorptionskoeffizienten ( $\log \epsilon = 2.0$ ), die dem  $n_N \rightarrow \pi^*$ -Übergang zugeordnet werden konnte, beobachtet.

Das IR-Spektrum der Reaktionslösung wies eine Absorption bei 1495 Wellenzahlen, in dem für die N=O Schwingung zu erwartenden Bereich, auf.

Die entsprechende Umsetzung bei  $-178^\circ\text{C}$  ließ eine Anreicherung des Thionitrits zu. -Eine Aufreinigung war aber unter diesen Bedingungen ebenfalls nicht möglich.

Die massenspektrometrische Untersuchung (CI,  $i$ Butan) an dem **4b** enthaltenden roten Feststoff zeigte unter anderem zwei Fragmente der Massen  $m/z = 203$  und  $m/z = 350$ . Berechnet wurde für **4b** ein Molekülionenpeak mit der Massenzahl  $m/z = 206$  ( $[\text{M}+1]^+$  Fragment), entsprechend der Summenformel ( $\text{C}_2\text{H}_{11}\text{B}_{10}\text{SNO}$ ). Das Disulfid **4c**, Endprodukt der Homolyse, mit der Summenformel  $\text{C}_4\text{H}_{22}\text{B}_{20}\text{S}_2$  sollte eine Massenzahl  $m/z = 351$  ( $[\text{M}+1]^+$  Fragment) aufweisen. Diese Molekülionen

konnten aber nicht beobachtet werden, vielmehr wurden Fragmente detektiert, die um ein bis zwei Massenzahlen zu gering waren.

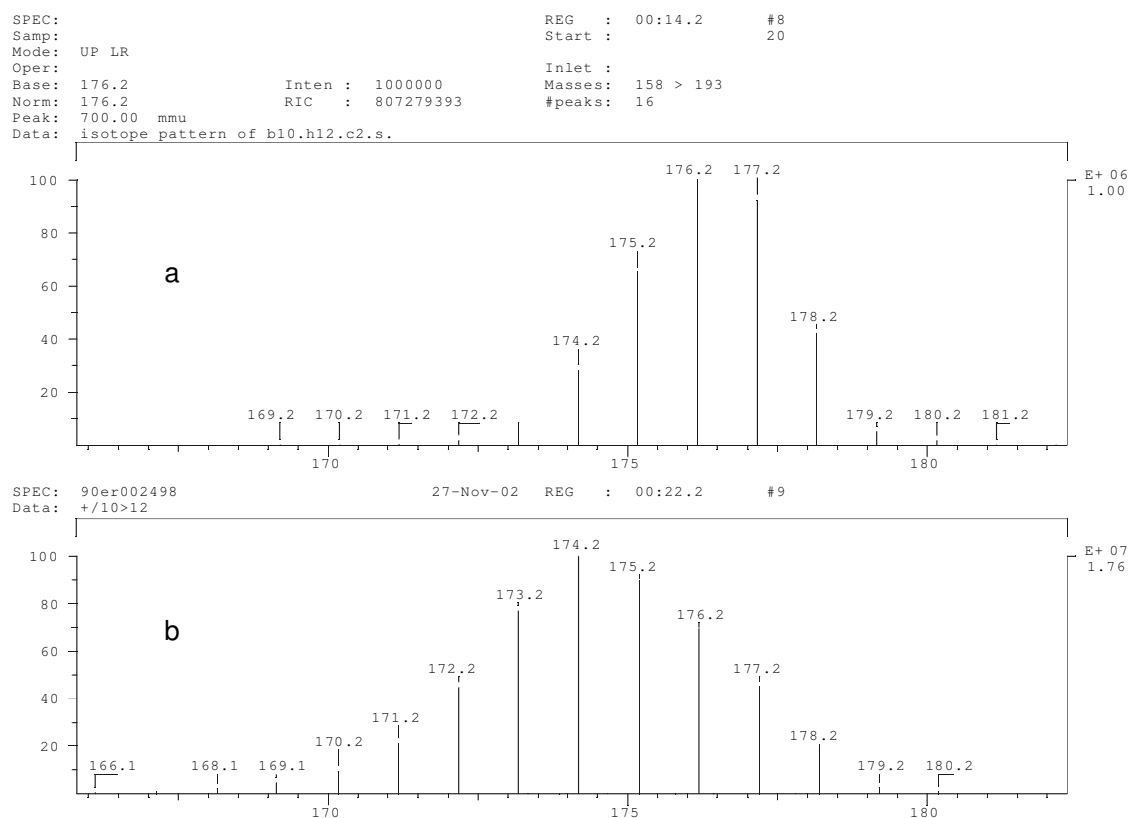


Abbildung 15: Simulierte (a) und gemessene (b) Isotopenmuster des o-Carboranylthiols (**2a**) .

Zur Klärung dieser Ergebnisse wurde eine Messung unter gleichen Bedingungen an dem als Edukt eingesetzten Thiol **4a** durchgeführt. Das Spektrum zeigte ein Molekülion mit einer relativen Häufigkeit von 100 %, welches eine Masse von  $m/z = 174$  und damit ebenfalls eine Differenz von zwei Massenzahlen zu der erwarteten Zusammensetzung von  $C_2H_{12}B_{10}S$  aufwies (berechnete Massenzahl des  $[M+1]^+$  Fragmentes:  $m/z = 177$ ). Das erhaltene Isotopenmuster stimmte nicht mit dem simulierten überein (Abbildung 15). Dieser Befund legte die Vermutung nahe, daß eine Verunreinigung des Eduktes und eine Überlagerung der Isotopenmuster vorlag.

Aufklärung sollte eine GC/MS-Messung an dem als Edukt eingesetzten Thiol **4a** bringen. Durch diese Untersuchung konnte nachgewiesen werden, daß das eingesetzte Edukt zwei Komponenten enthielt, zum einen eine Verbindung mit der Masse  $m/z = 174$  und zum anderen einen geringen Teil des Disulfids **4c**.

Eine mögliche Erklärung dieser Befunde könnte sein, daß es sich bei o-Carboranen um Verbindungen handelt, die im Massenspektrometer zum Teil unter Verlust von zwei Massen fragmentieren. Damit könnte das gemessene Isotopenmuster (Abbildung 15 (b)) durch eine Überlagerung des Thiols und der dehydrierten Spezies entstanden sein. Eine Zuordnung der Masse  $m/z = 203$  zu dem S-Nitrosothiol **4b**, mit ebenfalls einer Differenz von zwei Massen, bleibt aber weiterhin fraglich.

Das Ergebnis der Elementaranalyse lag bezüglich der Anteile des Kohlenstoffs (12.67 (ber. 11.71)) und Wasserstoffs (5.58 (ber. 5.36)) etwas über, der von Schwefel (14.19 (ber. 15.61)) und Stickstoff (5.46 (ber. 6.83)) unterhalb der berechneten Werte, aber unter Berücksichtigung, daß sowohl unumgesetztes Thiol als auch durch Homolyse gebildetes Disulfid in der Probe vorhanden sein müßten, weisen die Daten deutlich auf das Vorhandensein des S-Nitrosothiols **4b** hin.

Durch  $^{11}\text{B}$ -NMR-Messung an der Reaktionslösung (Umsetzung bei  $-20^\circ\text{C}$ ) konnten vier Signale beobachtet werden, die eine deutliche Linienverbreiterung, verglichen mit den fünf Signalen des Eduktes **4a**, aufwiesen, aber in einem ähnlichen Bereich lagen. Dieser Umstand könnte darauf hinweisen, daß, wie auch schon bei der Nitrosierung von Pentafluorphenylthiol, das Thionitrit, nicht umgesetztes Thiol und durch Zersetzung des Thionitrits gebildetes Disulfid nebeneinander vorlagen. Hingegen waren im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum einer Nitrosierung bei noch deutlich tieferer Temperatur (Umsetzung bei  $-178^\circ\text{C}$  nach Aufarbeitung) keine Signale zu beobachten, was durch das Auftreten radikalischer Spezies erklärt werden könnte. Die im Anschluß an diese Messung erhaltenen Spektren der  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR Messungen wiesen scharfe Signale auf. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wurden vier Signale detektiert (siehe Tabelle 7), von denen zwei Resonanzen dem unumgesetzten Thiol zugeordnet

Tabelle 7: Chemische Verschiebungen der Signale der  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (Umsetzungen von **4a** mit  $t$ Butylnitrit). Nur die scharfen  $^1\text{H}$ NMR-Signale sind aufgeführt. Weitere Signale finden sich im experimentellen Teil.

NMR-Messung	Reaktionslösung	Aufgearbeitete Probe	
	(-20°C)	(-178°C ) ( $\delta$ )	Thiol
$^{11}\text{B}$	-12.6, -9.1 -2.8, -1.1	-	-12.4, -11.2, -9.0, -5.9, -1.0
$^{13}\text{C}$	-	64.8, 66.7, 73.9, 74.9	66.5, 66.8
$^1\text{H}$	-	2.71	2.33, 2.73

werden konnten. Die NMR-Untersuchungen führten nicht zu eindeutigen Ergebnissen. Die aufgearbeitete Probe sollte nach einigen Tagen nochmals vermessen werden, um die Endprodukte der Reaktion zu identifizieren. Leider konnten diese Messung nicht durchgeführt werden, da die Probe Trübungen enthielt.

Aus der Lösung der NMR-Experimente kristallisierte als Hauptprodukt das farblose Disulfid **4c** in Form von Einkristallen. Es wurde eine Festkörperstrukturanalyse angefertigt, deren Ergebnis in Abbildung 16 dargestellt ist.

**4c** kristallisierte in der orthorhombischen Raumgruppe  $\text{Pna}2_1$  mit vier Formeleinheiten pro Zelle. Der Abstand der Schwefelatome S(1) und S(2) liegt mit 2.0244(8) Å im Bereich einer Einfachbindung. Die Winkel an den Schwefelatomen (C-S-S) sind als gleich anzusehen und mit ca.  $106^\circ$  etwas spitzer als in einem idealen Tetraeder. Die o-Carboranylreste sind in antiklinischer Konformation, mit einem Torsionswinkel (C-S-S-C) von  $100.0^\circ$ , ausgerichtet. Die Durchmesser der durch den o-Carboranyl-



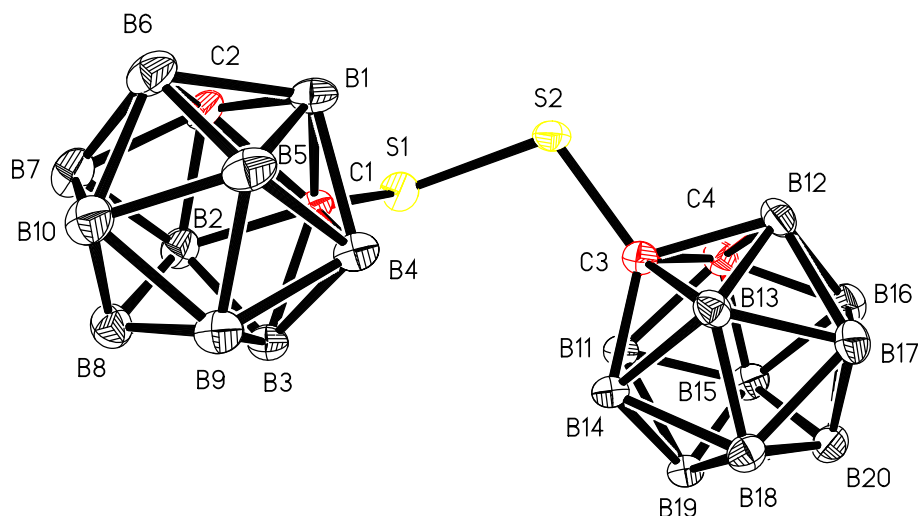


Abbildung 16: Festkörperstrukturanalyse von **4c** mit ausgewählten Bindungslängen [Å] und Winkeln [°]: S(1)-C(1) 1.8030(9), S(2)-C(3) 1.8099(19), S(1)-S(2) 2.0244(8), C(1)-C(2) 1.670(3), C(3)-C(4) 1.665(3), C(1)-B(1) 1.735(3), C(3)-B(11) 1.721(3); C(1)-S(1)-S(2) 105.97(7), C(3)-S(2)-S(1) 105.56(7), C(1)-S(1)-S(2)-C(3) 100.0.

Cluster gebildeten Sphären betragen 3.408 (B(1)-B(8)) und 3.384 Å (B(12)-B(19)).

#### 4.2.4 Umsetzungen von Tris(trimethylsilyl)methylthiol (**1a**) mit verschiedenen Nitrosierungsreagenzien zu S-Nitroso-[tris(trimethylsilyl)methyl]thiol (**1b**)

Die Umsetzungen von **1a** mit den Nitrosierungsmitteln *t*-Butylnitrit, *i*-Amylnitrit, Natriumnitrit und Nitrosylchlorid bei Raumtemperatur führten in allen Fällen zum isolierbaren S-Nitroso-[tris(trimethylsilyl)methyl]thiol (**1b**), einem rot-grünen Feststoff. Die Verbindung ist unter Schutzgas bei niedriger Temperatur über Monate stabil. Wurde das Thiol aber bei -78°C mit *t*-Butylnitrit versetzt, konnte keine Reaktion beobachtet werden.

Die Charakterisierung von **1b** durch <sup>1</sup>H-NMR-Messung zeigte eine Resonanz für die CH<sub>3</sub>-Gruppen des Tsi-Restes bei 0.14 ppm, die gegenüber der von **1a** mit 0.17 ppm leicht zu hohem Feld verschoben war. Durch ein Scrambling-Experiment von **1a** mit

**1b** konnten die Signale beider Verbindungen nebeneinander nachgewiesen werden. Als massenspektrometrische Untersuchungsmethoden wurden EI- und CI- (*i*Butan) Messungen angewendet.

Im EI-Spektrum konnte das Molekülion nicht nachgewiesen werden. Das Fragment mit der höchsten Masse ( $m/z = 278$ ) entspricht der Summenformel von **1b** nach Verlust einer Methylgruppe. Das weitere Muster der Fragmentierungen entsprach weitgehend dem des Thiols **1a** [89]. Zudem wurde das Molekülion von unumgesetztem **1a** mit einer Masse von  $m/z = 264$  nachgewiesen.

Zur weiteren massenspektrometrischen Charakterisierung wurde eine dynamische Headspace-Untersuchung durchgeführt. Dieses Verfahren eignet sich besonders dazu leicht flüchtige Komponenten nachzuweisen. Es wurde ein vorher ausgeglühtes Glasröhrchen mit einer Probe (50-100 mg) des Nitrosothiol befüllt und in einen mit einem GC/MS gekoppelten Ofen eingebracht. Durch die Probe wurde dann ein kontinuierlicher Trägergasstrom (Helium) geleitet während die Temperatur des Ofens mit einer Rate von  $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  für 10 min auf  $32^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt wurde. Die dadurch emittierten flüchtigen Komponenten wurden in einer Falle bei  $-100^{\circ}\text{C}$  gesammelt und nach Beendigung der Desorption diese auf  $280^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt und die flüchtigen Komponenten auf die Säule der GC-Apparatur gespült. Zwischen 1.4 und 3.00 min wurde ein Molekülion mit  $m/z = 30$  welches dem, durch die Homolyse des Thionitrits entstandenem NO zugeordnet werden konnte. In der zuvor durchgeführten Blindprobe an einem leeren Röhrchen konnte diese Masse nicht detektiert werden.

Durch CI-Untersuchung konnte die Masse des Molekülions  $+ 1$  von **1b** mit einer relativen Häufigkeit von 5.6% nachgewiesen werden. Die Untersuchung des Eduktes **1a** weist unter diesen Bedingungen keinen entsprechenden Massepeak auf. Zu Beginn der CI-Messung, als noch keine vollständigen CI-Bedingungen eingestellt waren, konnte eine Fragmentierung analog zu der im EI beobachtet werden.

Die prozentualen Anteile der Elemente, die durch Elementaranalyse bestimmt wurden, stimmten gut mit den berechneten Werten überein, wobei berücksichtigt werden muß, daß ein geringer Anteil von **1a** in der Probe vorhanden war, was aus der

EI-Messung deutlich hervorging.

Im UV-VIS-Spektrum wurden sechs Banden zwischen 210 und 608  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet. Die Absorption bei größter Wellenlänge konnte dem  $n_N \rightarrow \pi^*$ -Übergang zugeordnet werden und lag im vergleichbaren Bereich derer des SNAP, TrmSNO und **4b** (Tabelle 8).

Tabelle 8: UV-VIS-Absorption bei maximaler Wellenlänge ( $n_N \rightarrow \pi^*$ -Übergängen).

S-Nitrosothiol	$\lambda_{max}$
<b>4b</b> (o-Carboranyl-)	580
<b>1b</b> (Trisyl-)	608
S-Nitroso-L-cysteinethylester	544 [119]
S-Nitroso-N-(2-mercaptopropionyl)glycin	549 [119]
S-Nitroso-mercaptosuccinsäure	540 [119]
SNAP	590 [119]
TrmSNO	602 [45]

Das IR-Spektrum wies eine Bande bei 1412  $\text{cm}^{-1}$  auf, die als N=O-Schwingung eingeordnet werden konnte.

#### 4.2.5 Versuch der Kristallisation von **1b**

Um **1b** zu kristallisieren, wurden einige Versuche unternommen, bei denen der rot-grüne Feststoff in *n*-Pentan, *n*-Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Überschichtungsmethode, Diffusionsmethode) oder in  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst über längere Zeit bei Raumtemperatur, 7°C oder bei -20°C gelagert wurde. Aus keinem dieser Versuche konnten Einkristalle, die für die Festkörperstrukturanalyse geeignet waren, erhalten werden.

In einen weiteren Experiment, wurde das Thiol **1a** ohne Lösungsmittel mit einem Überschuß von *t*-Butylnitrit umgesetzt und die Reaktionslösung bei 7°C über mehrere Wochen aufbewahrt. Im Verlauf färbte sich die Lösung gelblich, und es bildeten sich

farblose Einkristalle, die für Festkörperstrukturanalyse geeignet waren.

Es hatte sich, wie schon durch die Farbe anzunehmen war, nicht Kristalle des Thionitrits **1b** gebildet. Vielmehr war der Schwefel zum Sulfat oxidiert und zusätzlich der Trisyl- gegen den *t*Butylrest ausgetauscht worden. In Abbildung 17 ist die Festkörperstruktur des *t*Butylschwefelsäureesters **16** dargestellt. Als Gegenion hatte sich das Ammoniumion gebildet. Wie eingangs beschrieben wurde von Williams et al. [24] der pH-abhängige Zerfall von Thionitriten in Gegenwart von H<sub>2</sub>O unter Bildung des entsprechenden Disulfids und Ammoniak beschrieben (Sequenzschema 7, Seite 18).

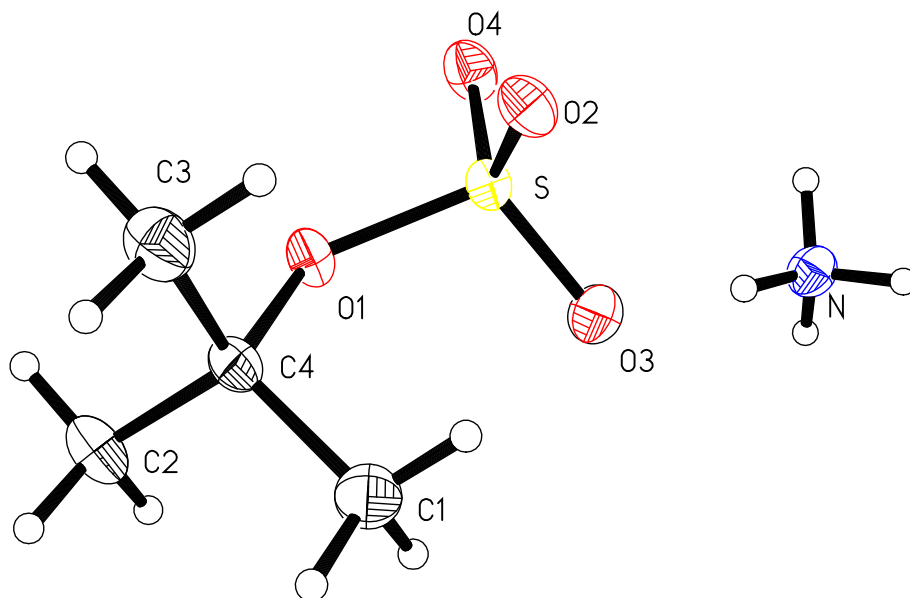


Abbildung 17: Festkörperstrukturanalyse von **16** mit ausgewählten Bindungslängen [Å] und Winkeln [°]: S-O(1) 1.58855(8), S-O(2) 1.4522(9), S-O(3) 1.4461(9), S-O(4) 1.4528(8), O(1)-C(4) 1.4939(13), S-O(1)-C(4) 124.24(7), O(1)-S-O(2) 107.74(5), O(1)-S-O(3) 107.33(5), O(1)-S-O(4) 101.15, O(2)-S-O(4), 112.99(5), O(3)-S-O(4) 113.89(5), O(2)-S-O(2) 112.73(5)

Der Schwefelsäureester **16** kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c mit vier Formeleinheiten - pro Zelle. Das Ammoniumion von **16** ist annähernd tetra-

edrisch von vier Schwefelsäureestern umgeben, wobei jedes Wasserstoffatom des Stickstoffs mit je einem Sauerstoffatom eines Schwefelsäureesters Kontakte ausbildet (N-H-O 146.95 - 176.04°). Die Abstände dieser Wasserstoffbrücken liegen zwischen 1.895 und 2.167 Å. Die Schwefel-Sauerstoffbindungs-länge S-O(1) liegt im Bereich einer Einfachbindung (1.58855(8) Å), während die übrigen einheitliche Bindungslängen (1.45 Å) im Bereich zwischen Doppel- und Einfachbindungen besitzen.

#### 4.2.6 Charakterisierung der Endprodukte der Homolyse von **1b**

Wie einführend erwähnt, zerfallen S-Nitrosothiole spontan durch homolytische Spaltung der S-N Bindung unter Bildung von N=O- und Disulfid. Im Falle der Zersetzung von **1b** konnte das Disulfid **1c** aber als Endprodukt nicht nachgewiesen werden. Vielmehr bildeten sich eine Reihe von anderen Verbindungen, wobei sechs Hauptprodukte durch <sup>1</sup>H-NMR-Messungen identifiziert werden konnten. Das Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]trisulfan wurde mit 29.3% als Hauptbestandteil nachgewiesen. Weitere Produkte waren das Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]tetrasulfan, Methyl[tris(trimethylsilyl)methyl]sulfan, **1a**, Tris(trimethylsilyl)methan und eine nicht identifizierte Verbindung bei einer Verschiebung von 0.12 ppm. Dieses Produktgemisch ist schon seit einiger Zeit bekannt und wurde von M. Ostrowski [89] bei verschiedenen Versuchen der Darstellung von Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]disulfan erhalten und beschrieben. Das Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]disulfan ist weder durch direkte Chalkogenierung von Tris(trimethylsilyl)methyl-lithium zugänglich, noch durch übliche Disulfansynthesen der Systeme TsiSH/NEt<sub>3</sub>/I<sub>2</sub>, TsiSH/MeLi/I<sub>2</sub>, TsiSAg/I<sub>2</sub>. Von Harpp und Maher [67] wurden ebenfalls Untersuchungen zur Darstellung von **1c** durchgeführt. Umsetzung von **1a** mit I<sub>2</sub> in Gegenwart von wasserfreiem Natriummethanolat ließ die Isolierung von **1c** zu, welches unter anderem durch <sup>1</sup>H-NMR-Messung identifiziert wurde (0.212 ppm, CDCl<sub>3</sub>).

Als Ursache für die Hinderung der Disulfidbildung wurde erkannt, daß das Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]disulfan auf Grund der sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten, im Unterschied zu einfach zugänglichen Disulfiden mit anticlinaler

Ausrichtung, wie z.B.  $(\text{Ph}_3\text{C})_2\text{S}_2$ , in *antiperiplanare* Konformation gezwungen wurde, was die thermodynamische Aktivierung der S-S-Bindung zur Folge hatte [90] (Abbildung 18).

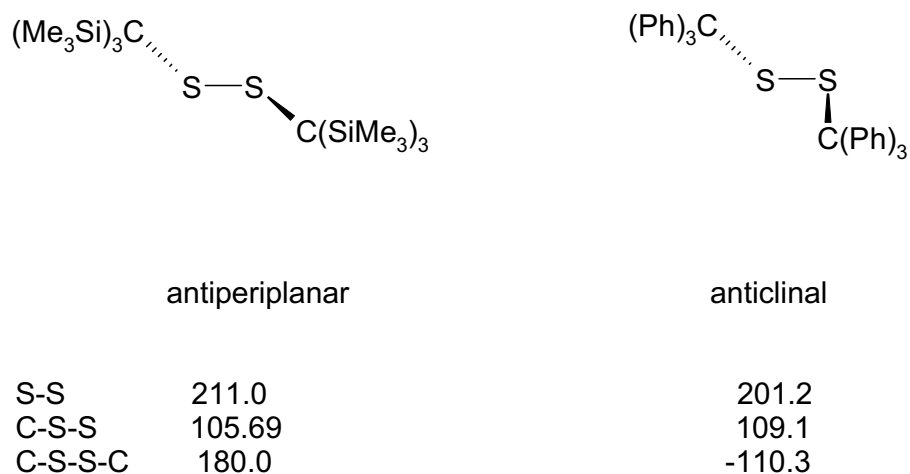


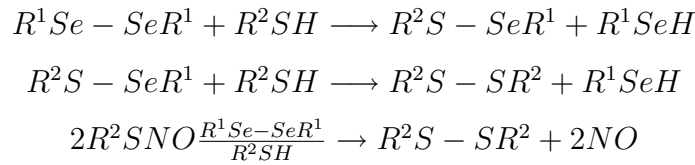
Abbildung 18: Vergleich von  $[(\text{SiMe}_3)_3\text{C}]_2\text{S}_2$  und  $(\text{Ph}_3\text{C})_2\text{S}_2$  bezüglich Konformation, Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkeln [ $^\circ$ ].

## 4.3 Nitrosierung von Selenolen

### 4.3.1 Einführung

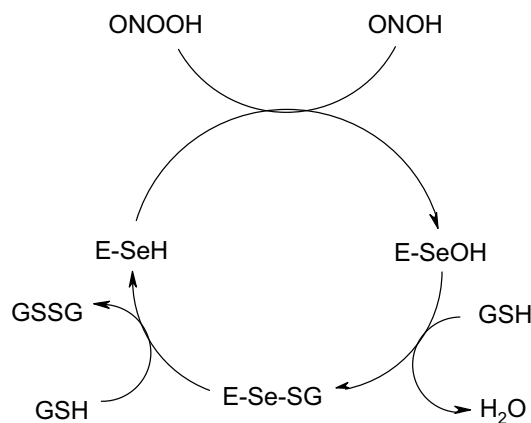
Wie einleitend beschrieben spielt NO eine wichtige Rolle in vielen physiologischen Prozessen, wobei S-Nitrosothiole als Speicherform für NO, dessen Transport und Freisetzung dienen. Die Zerfallsraten von SNAP und GSNO sind bei Abwesenheit von Metallionen sehr gering, die Zerfälle werden aber von  $\text{Cu}^{2+}$  katalysiert [127].

Se-Nitrososelenole ( $\text{RSeNO}$ ) sind bisher nicht bekannt, gleichwohl gibt es indirekte Hinweise auf Schnittstellen zwischen biologischen Zyklen von NO und Selenoproteinen [102]. So wurde nachgewiesen, daß Selenoenzyme der Glutathionperoxidasen (GPx) und Thioredoxinreduktasen (TrxR) - diese Selenoenzyme kommen als Weiterentwicklung in höheren Organismen, wie z.B. Säugetieren, vor - Substrat von S-Nitrosothiolen sein können [7, 41, 81, 51]. So wurde von Freedman [41] berichtet, daß GPx die hemmende Wirkung von RSNO auf die Blutgerinnung zu potenzieren vermögen, die Zugabe von S-Nitrosoglutathion (GSNO) zu thrombozytenreichem Plasma allein aber nicht genügt die Blutgerinnung zu inhibieren. Es ist aber bis heute noch ungeklärt, welche Rolle den Selenocysteineinheiten (Abbildung 1.1, Seite 2), die sich in den aktiven Zentren von mamalen GPx und TrxR befinden, bei der Freisetzung von NO aus S-Nitrosothiolen zukommt. Von Wang et al. [51] wurde vorgeschlagen, daß die Freisetzung von NO aus GSNO sowohl durch GPx als auch durch Di(4-chlorphenyl)diselenid katalysiert wird, wobei Selenole als Auslöser postuliert werden (Sequenzschema 19, Seite 44). Dabei reagiert im ersten Schritt das Thiol mit einem Diselenid unter Bildung eines Sulfanylselenans und eines Selenols. Im zweiten Schritt bildet das Sulfanylselenan mit einem weiteren Thiol ein Disulfids und eines weiteren Selenol. Diese Reaktionen sind seit längerem bekannt [105, 94, 33]. Weitere Untersuchungen zeigten nun, daß Selenol den Zerfall von Thionitriten katalysiert. Die Bildung eines Se-Nitrososelenol auch als Zwischenprodukt, ist bis heute nicht bekannt.



Sequenzschema 19: Zerfall von S-Nitrosothiolen als Folge von Selenolbildung [51].

Von Sies und Mitarbeitern [5] wurde über Untersuchungen zur Rolle von GPx als Schutz gegen Peroxynitrite berichtet. Peroxynitrite werden durch Reaktion eines Peroxylradikals mit NO gebildet [12] und spielen auf Grund ihres oxidierenden und nitrosierenden Potentials eine kritische Rolle. Es ist bekannt, daß Peroxynitrite toxische Eigenschaften gegenüber biologischen Molekülen aufweisen und sogar Schäden an der DNA verursachen können. Von Sies und Mitarbeitern konnte in Modellversuchen gezeigt werden, daß Organoselenverbindungen wie GPx, Selenomethionin, Selenocystin und Ebselen, eine Verbindung mit GPx-ähnlicher Aktivität, Schutz vor den zellschädigenden Auswirkungen von Peroxynitriten aufweisen [99, 34, 19].



Schema 20: Möglicher Mechanismus der katalytischen Reduktion von Peroxynitrit zu salpetriger Säure durch Selenoperoxidasen.

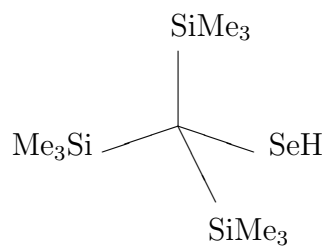
In Schema 20 ist ein denkbarer Mechanismus der Reduktion von Peroxynitriten dargestellt. Dabei wird angenommen, daß das Selenol durch das Peroxynitrit zu R-SeOH



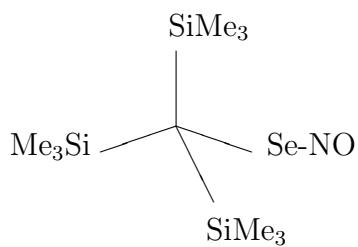
oxidiert, während das Peroxinitrit zur salpetrigen Säure reduziert wird. Das R-SeOH wird dann über zwei Schritte zum Selenol regeneriert. Im ersten Schritt reagiert die Säure mit der Thiolfunktion des GSH unter Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  zum Sulfanylselenan, welches sich im zweiten Schritt mit einem weiteren Thiolmolekül zum Selenol und dem Disulfid (GS-SG) umsetzt.

Desweiteren kommen Peroxinitrite in der Gegenwart von Thiolen bei physiologischem pH im Gleichgewicht mit einer geringen Konzentration an S-Nitrosothiolen vor [73]. Außerdem reagieren Peroxinitrite nachweislich mit Thiolen im sauren Milieu über die Bildung von S-Nitrosothiolen zu den Disulfiden [47]. Die Ausbeute an S-Nitrosothiolen war dabei stark pH-abhängig, während die Bildung des Disulfids sich davon unabhängig zeigte.

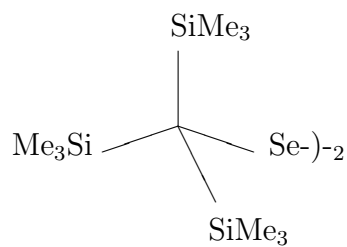
### 4.3.2 Umsetzungen des Selenoles 5a(H) sowie der Selenolate 5a(Li), 9a, 10a und 11a mit verschiedenen Nitrosierungsmitteln



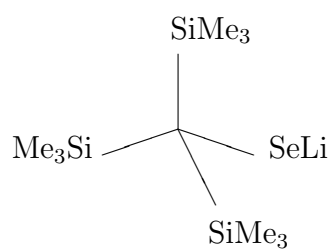
5a(H)



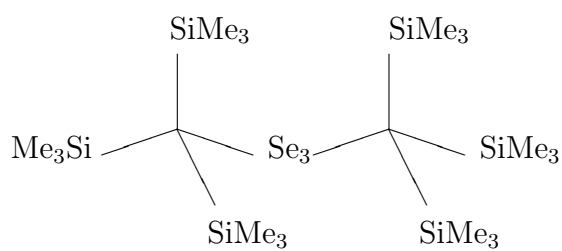
5b



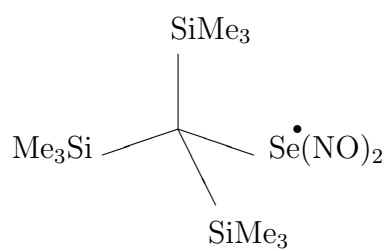
5c



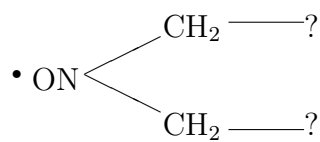
5a(Li)



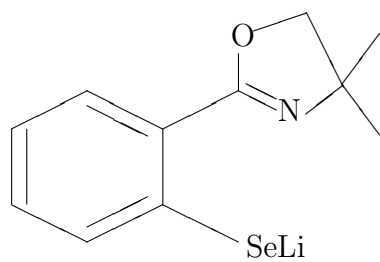
6



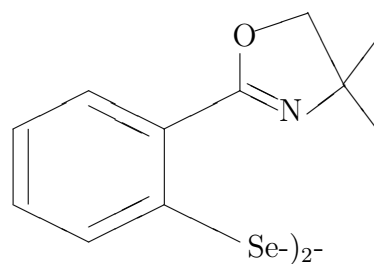
7



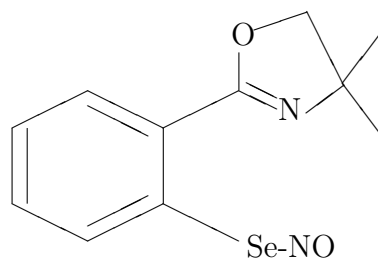
8



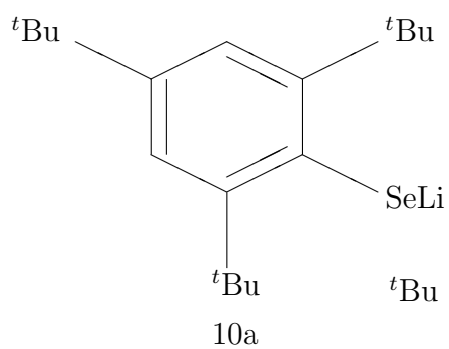
9a



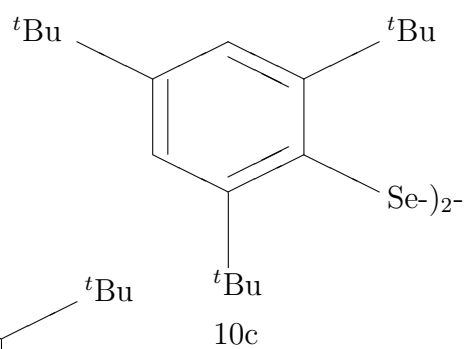
9c



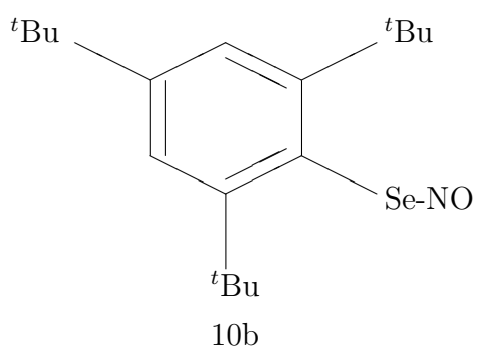
9b



10a



10c



10b

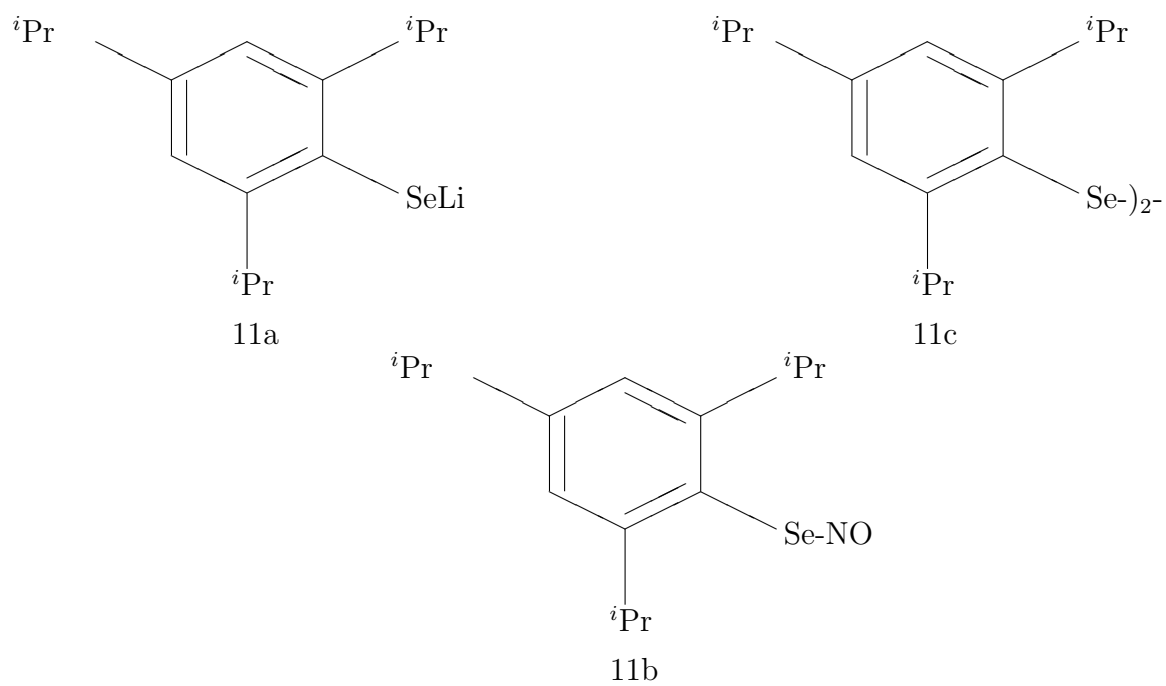


Abbildung 21: Liste der nummerierten Verbindungen.

Die oben beschriebenen Ergebnisse der Nitrosierungsreaktionen an verschiedenen Thiolen hatten gezeigt, daß das S-Nitrosothiol **1b** die stabilste Verbindung der Untersuchungsreihe war und über mehrere Monate unter Kühlung aufbewahrt werden konnte. Die hohe Stabilität von **1b** konnte durch die ungünstige Disulfidbildung erklärt werden. Der Tsi-Substituent ((Me<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C) hatte sich schon bei der Stabilisierung von - normalerweise unbeständigen - kovalenten Selen-Iod-Bindungen, wie z. B. in **28** [32], bewährt. Ähnliche stabilisierende Eigenschaften wies auch die Verbindung mit Fähigkeit zu intramolekularer Koordination **29** auf [91, 76].

Das Selenol **5a(H)** bzw. Selenolat **5a(Li)** wurde sowohl bei Raumtemperatur als auch bei -78 °C mit NaONO, <sup>t</sup>BuONO und NOCl, das Selenolat **9a(Li)** mit NOCl und <sup>t</sup>BuONO, **10a(Li)** und **11a(Li)** mit <sup>t</sup>BuONO bei -78 °C umgesetzt.

Wie schon das S-Nitrosothiol **1b** mit dem sterisch anspruchsvollen Tsi-Rest war auch das entsprechend substituierte Selenonitrit, **5b** die stabilste Verbindung der Untersuchungsreihe, konnte aber nicht isoliert werden.

Alle Nitrosierungen von **5a(H)** bzw. **5a(Li)** führten augenblicklich zu tiefroten Lösungen, die bei -78 °C innerhalb von 1 - 2 Stunden, beim Aufwärmen hingegen sofort bräunlich gelb wurden. Interessanterweise wurden auch bei den Umsetzungen mit NaONO, das sowohl als Feststoff, als auch in essigsaurer wässriger Lösung zugesetzt wurde, ein sofortiger Farbumschlag beobachtet.

Die Reaktionslösungen der Umsetzungen zu **5b** wurden mittels <sup>77</sup>Se-NMR-Spektroskopie untersucht und auch bei Messungen über 16 h wurden keine Signale beobachtet. Erst nach Aufarbeitung der Reaktionslösungen konnten als Endprodukte das Diselenid **5c** (393 ppm) und das Triselenid **6** (552, 635 ppm) identifiziert werden. Ferner waren zwei weitere Resonanzen bei 332 und 489 ppm zu beobachten, die bisher nicht zugeordnet werden konnten.

Weiterhin wurde während einer <sup>77</sup>Se-Tieftemperatur-NMR-Messung (-78°C) an der Reaktionslösung nach Umsetzung von **5a(Li)** mit Nitrosylchlorid ein Signal bei 377 ppm für das Diselenid **5c** und für kurze Zeit ein weiteres Signal bei 410 ppm, beob-

achtet. Bei dem entsprechenden Experiment der Umsetzung von **9a** war kein Signal beobachtbar, während die Messung bei Raumtemperatur ein Signal bei 443 ppm, das dem Diselenid **9c** [76] entsprach, aufwies. Analog wurden die Diselenide **10c** und **11c** bei den entsprechenden Experimenten direkt im Anschluß an die Umsetzung als einzige Produkte  $^{77}\text{Se}$ -NMR-spektroskopisch identifiziert.

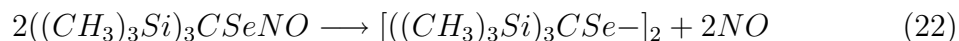
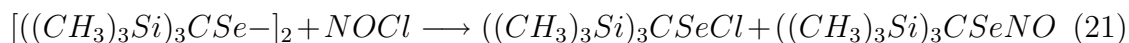
In den Spektren der  $^1\text{H}$ -NMR-Messung (Umsetzung des Selenolats **5a(Li)** in trockenem  $\text{C}_6\text{D}_6$  mit  $^t\text{Butylnitrit}$  bei Raumtemperatur) wurden breite Signale mit schlechtem Signal-Rausch-Verhältnis beobachtet, wobei die Signale bei 0.35 und 0.31 ppm dem Tri- **6** bzw. Diselenid **5c** zugeordnet werden konnten. Es traten zusätzlich drei weitere Resonanzen bei 0.20, 0.13 und 0.00 ppm auf, die jedoch in dem Spektrum der Messung im Anschluß an die Aufarbeitung nicht mehr vorhanden waren. Für die vollständige Zusammensetzung der Endprodukte siehe Kapitel Charakterisierung der Endprodukte. Diese Befunde deuteten auf die Existenz radikalischer Spezies hin, weshalb im Anschluß ESR-Untersuchungen durchgeführt wurden.

Für ein GC/MS Experiment (statisches Headspace) wurde die **5b** enthaltende Reaktionslösung über einen Zeitraum von mehreren Tagen in einem gasdichten Gefäß aufbewahrt. Aus dem Gasraum oberhalb der durch Homolyse zersetzten Selenonitrit-Lösung, konnte neben Luft, molekulares NO mit  $m/z = 30$ , nachgewiesen werden. Als Referenz wurde sowohl Luft als auch die gasförmigen Zersetzungsprodukte von  $^t\text{Butylnitrit}$  entsprechend untersucht, wobei in keinem Fall NO nachgewiesen werden konnte.

Die IR-Untersuchungen der Umsetzungen zu **5b** zeigten zusätzlich zu den Schwingungen, die durch das Diselenid **5c** und das Triselenid **6** verursacht werden, zwei weitere Banden. Eine dieser Schwingungen lag bei  $1459\text{ cm}^{-1}$  und damit in dem für die NO-Schwingung zu erwartenden Bereich. Die zweite Bande bei  $1621\text{ cm}^{-1}$  könnte entweder durch die Schwingungen eines weniger stark gebundenen NO's hervorgerufen worden sein, oder durch die NO-Schwingungen von noch vorhandenem  $^t\text{Butylnitrit}$ . Von Kochi und Mitarbeitern [96] wurde über ein NO-Molekül, welches in einer Wirt-

Gast-Struktur in dem Käfig eines 1,2-Bis(pentamethylphenyl)bicyclo[2,2,2]-octens “gefangen“ wurde, berichtet, welches eine charakteristische Absorption bei  $1885\text{ cm}^{-1}$  aufwies.

Die Umsetzung des Diselenids **5c** mit Nitrosylchlorid ließ im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum als einziges Produkt das Chlorselan **15** erkennen, was nicht erwartet worden war. Vielmehr war als weiteres Endprodukt die Bildung des Selenonitrits **5c** vermutet worden. Wie in Gleichung 21 dargestellt, sollten sich äquimolare Mengen **15** und **5b** bilden.



Im zweiten Schritt sollte sich nach Gleichung 22 durch homolytische Zersetzung von **5b** und Rekombination der Senenylradikale das Diselenid **5c** zurückbilden. Dies konnte aber nicht beobachtet werden, was dadurch zu erklären wäre, daß das im Überschuß eingesetzte NOCl mit dem nach in Gleichung 22 gebildeten Diselenid erneut nach Gleichung 21 reagiert und es so zu einer vollständigen Umsetzung zum Chlorselan **15** kommen könnte.

#### 4.3.3 ESR-Untersuchungen

Diese Messungen wurden, auf Grund der niedrigen Dielektrizitätskonstanten dieser Lösungsmittel, in *n*-Pentan oder in Toluol durchgeführt. Es konnten bei der Nitrosierung mit *t*-Butylnitrit von **5a(H)** zeitlich aufeinander folgend zwei radikalische Spezies nachgewiesen werden. Wenige Minuten nach Beginn der Umsetzung von **5a1** mit *t*-Butylnitrit trat ein intensives ESR-Signal (Quintett), dargestellt in Abbildung 22 (unten), mit einem g-Faktor von 2.011 auf. Dies weist auf die Beteiligung eines Schweratoms am SOMO der radikalischen Spezies hin [121]. Von Sato et al.

[88] wurde das Radikalkationensalz des 4,7-Diisopropylbenzol[1,2-d][1,2,3]triselenols beschrieben, dessen ESR-Signal (Singulett) einen g-Faktor von 2.0583 zeigte.

Durch Simulation des ESR-Spektrums der Umsetzung von **5a(H)** mit *t*-Butylnitrit ließ sich die Beteiligung vorhandener kernspintragender Zentren aufklären, siehe Abbildung 22 (oben). Die Hauptintensitäten des Spektrums wurden durch Beteiligung zweier magnetisch und chemisch identischer Stickstoffzentren am SOMO verursacht ( $a_N = 7.6$  G). Das hieraus resultierende Spektrum ist unterstrukturiert, was aus dem experimentellen Spektrum nur teilweise zu erkennen ist.

Die Beteiligung des Selens wurde in der Simulation mit einer Kopplungskonstante von 29.4 G berechnet. Diese Ergebnisse führten zu der Annahme, daß ein NO-Molekül, welches durch die Homolyse des primär erzeugten Selenonitrits **5b** entstand, an noch unzersetztes **5b** addierte, wobei sich dieses ungewöhnliche Selenzentrierte Radikal **7**, oder eine ähnliche Spezies, bildete. Von W. Kaim und V. Kasack [55] wurde die radikalische Spezies  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{SeW}(\text{CO})_5]^{o-}$ , ein selenzentriertes Radikal mit zwei benachbarten äquivalenten Stickstoffatomen beschrieben, dessen ESR-Signal eine Kopplungskonstante ( $a_N$ ) von 6.41 G aufwies.

Die radikalische Spezies **7** hatte eine Lebensdauer von ca. 10 min und wurde von einem zweiten Radikal, welches über mehrere Stunden stabil war, abgelöst. Das Signal des zweiten Radikals zeigte ein Quintett-von-Triplett-Aufspaltungsmuster, das einem Dialkylnitroxidylradikal mit vier äquivalenten H-Atomen in  $\beta$ -Position zugeordnet werden konnte. Der g-Faktor von 2.005 wies darauf hin, daß eine Wechselwirkung des radikalischen Zentrums mit einem Schweratom nicht vorlag. Auch hier ließ sich die Hyperfeinaufspaltung (12 Linien) durch Simulation aufklären. Die drei Hauptintensitäten werden durch die Kopplung des radikalischen Elektrons mit dem Kernspin des Stickstoffatoms hervorgerufen ( $a_N = 15.18$  G), welche jeweils durch vier in  $\beta$ -Position befindliche Wasserstoffatome ( $a_H^\beta = 10.46$  G) zu einem Quintett aufgespalten sind. Diese Linienmuster wurde durch das experimentelle Spektrum nicht aufgelöst, was aber durch eine Linienbreite von 2 G simuliert werden konnte. In Abbildung 23 sind das experimentelle und das simulierte Spektrum dargestellt.



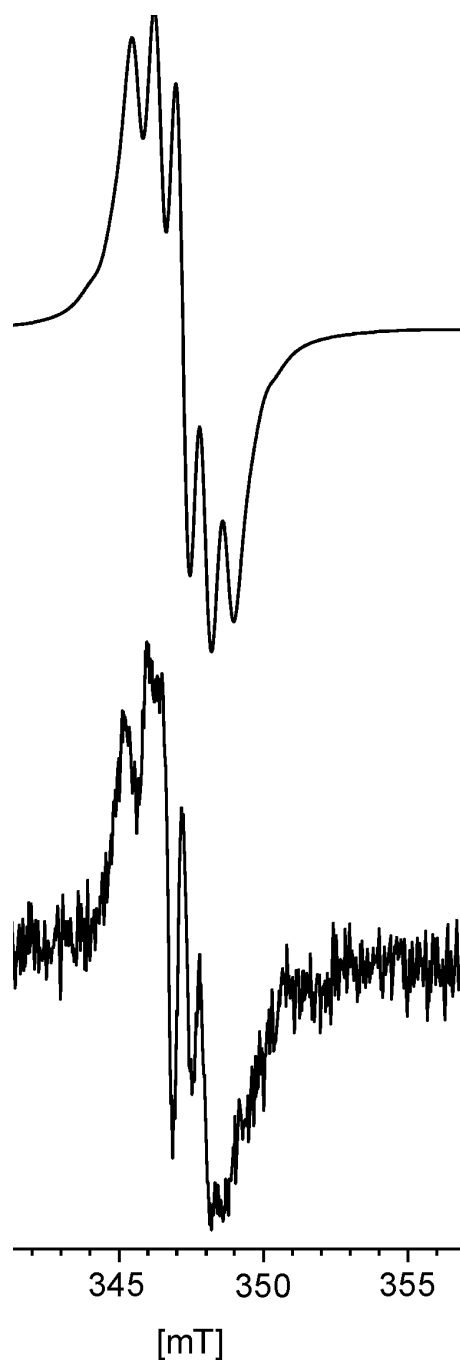


Abbildung 22: simuliertes (oben) und gemessenes Spektrum (unten) von **7**.

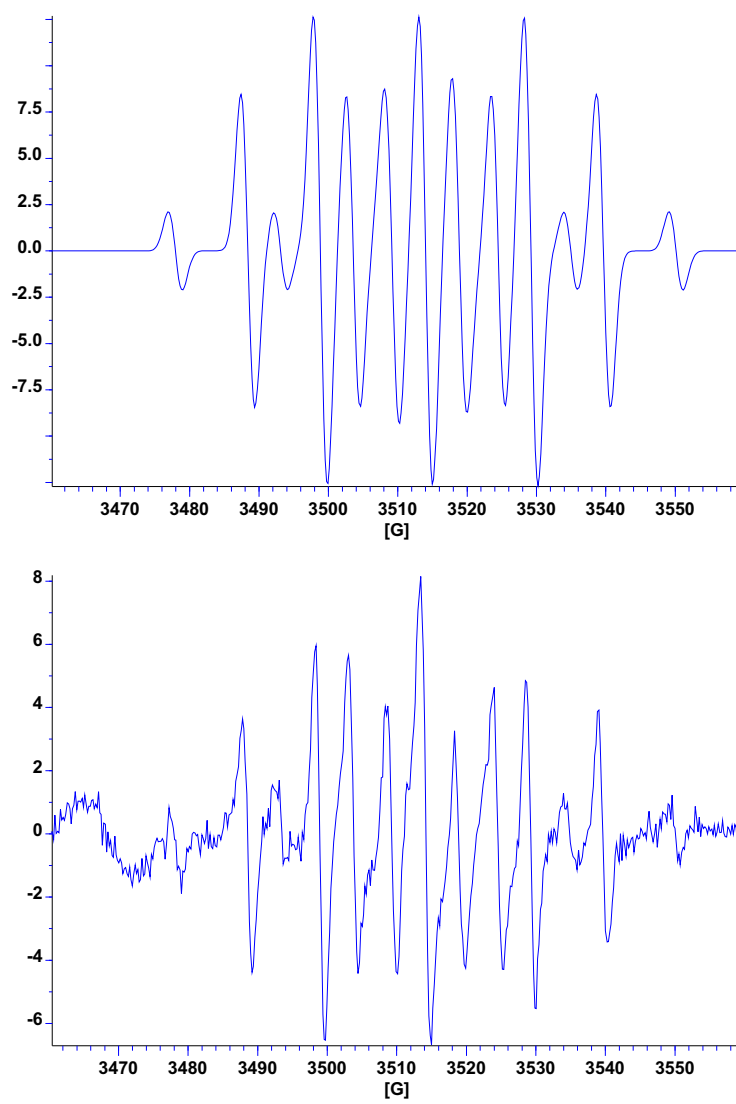


Abbildung 23: simuliertes (oben) und gemessenes Spektrum (unten) des Nitroxylradikals **8**.

Die Hyperfeinaufspaltungen des Dialkylnitroxylradikals **8** (Abbildung 23 (unten)) war den von Lin [64] beschriebenen  $R_2NO$ -Spezies mit  $R = n\text{-Pr}, i\text{-Bu}$ , sehr ähnlich. Die Kopplungskonstanten ( $a_N = 15.18\text{ G}$ ,  $a_H^\beta = 10.46\text{ G}$ ) wären mit einer möglichen  $n\text{-Pr}$ -Substitution von **8** vereinbar.

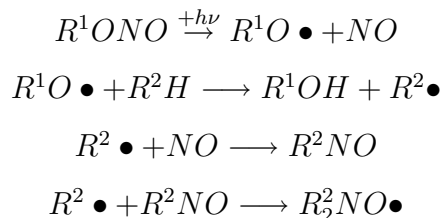
ESR-Untersuchungen an Dialkylnitroxiden wurden in der Literatur vielfach beschrieben [52, 36, 64]. In Tabelle 9 sind die Kopplungskonstanten der Hyperfeinaufspaltung einiger Verbindungen dargestellt. Weiterhin wurde eine Lösungsmittelabhängigkeit von Hyperfeinkopplungskonstanten beschrieben [1]. So änderte sich der Wert für  $a_N$  von 14.9 zu 16.9 G bei Erhöhung der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ( $i\text{-Pentan}$  - Wasser).

Tabelle 9: Hyperfeinaufspaltungskonstanten und g-Faktoren verschiedener Dialkyl-nitroxylradikale

R	Lösungsmittel	$a_N$	$a_H^\beta$	$a_H^\gamma$	g-Faktor	
			G			
Me	Wasser	16.8	14.7			[52]
Et	Wasser	16.7	11.2	0.32		[52]
$n\text{-Pr}$	Wasser	15.6	9.3			[52]
$i\text{-Pr}$	Wasser	15.9	4.05			[52]
$t\text{-Bu}$	Benzol	15.36			2.0059	[36]
$n\text{-Pr}$	Chloroform	15.03	10.25		2.0059	[64]
$i\text{-Bu}$	Chloroform	14.73	9.61		2.0058	[64]
Allyl	Chloroform	15.45	9.41		2.0059	[64]
Cyclohexyl	Chloroform	14.99	4.35		2.0059	[64]
<b>8</b>	$n\text{-Pentan}$	15.18	10.46		2.004	

Die Bildung von Dialkylnitroxiden durch Photolyse von  $t\text{Butylnitrit}$  in Gegenwart von Alkanen oder Alkylbenzolen und ein möglicher Reaktionsmechanismus wur-

den von Mackor et al. beschrieben [66] (Sequenzschema 24). Im ersten Schritt entsteht durch Photolyse unter NO-Abspaltung ein Alkoxyradikal, welches dann unter H-Abstraktion des Lösungsmittels den entsprechenden Alkohol bildet. Das dabei entstandene Alkylradikal addiert molekulares NO und bildet erst eine Nitrosoverbindung, welche im letzten Schritt ein weiteres Alkylradikal anlagert. Bei diesen Umsetzungen wurde noch eine weitere radikalische Spezies, ein Alkoxialkylnitroxid ( $a_N = 26.9 - 28.3$  G), nachgewiesen. Die so dargestellten Radikale variierten folglich mit der Art des Lösungsmittels. Die Bildung der Dialkylnitroxide der oben beschriebenen Experimente hingegen war unabhängig vom Lösungsmittel.



Sequenzschema 24: Photolytische Bildung von Dialkylnitroxiden [66].

Eine weitere Möglichkeit der Darstellung von  $R_2NO$  ( $R = \text{Me, Et, } n\text{-Pr, } i\text{-Pr}$ ) [52] war die Umsetzung des entsprechenden Dialkylamins mit  $H_2O_2$  und wässriger NaOH.

Bei Umsetzungen der Selenolate **9a** und **10a** mit  $t$ Butylnitrit konnte ebenfalls das Spektrum des Dialkylnitroxylradikals **8** beobachtet werden, das Signal eines  $RSe(NO)_2$ -Radikals war nicht beobachtbar. Wurde das 2,4,5-Triisopropylphenylselenolat (**11a**) mit  $t$ Butylnitrit nitrosiert, konnte kein Signal einer radikalischen Spezies beobachtet werden.

Setzte man **5a(Li)** mit anderen Nitrosierungsmitteln um, wie  $i$ Amylnitrit oder Natriumnitrit, wurden in den ESR-Spektren Signale beobachtet, die von dem des Dialkylnitroxylradikals **8** verschieden waren. Das ESR-Spektrum der Umsetzung mit

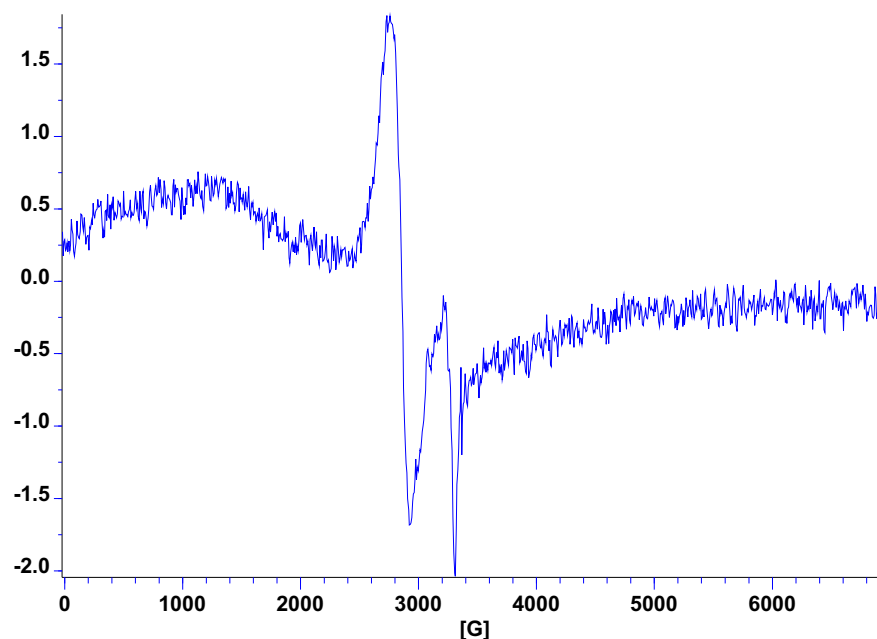


Abbildung 25: Experimentelles ESR-Spektrum der Umsetzung von **5a(H)** mit Natriumnitrit bei Raumtemperatur.

<sup>i</sup>Amylnitrit zeigte ein Signal das dem von **8** sehr ähnliches war.  $g$ -Faktor und Kopplungskonstanten ( $g = 2.006$ ,  $a_N = 15.18$  G,  $a_H^\beta = 10.46$  G ) stimmten mit dem oben beschriebenen Spektrum zwar überein, konnten aber durch die Simulation nicht richtig beschrieben werden (Abbildung 26, Seite 58). Das Spektrum der Umsetzung mit Natriumnitrit zeigte eine vollständig andere Charakteristik (Abbildung 25, Seite 57).

Bei der Umsetzungen von **5c** mit Nitrosylchlorid konnte keine radikalische Spezies beobachtet werden.

Die Art des Dialkylnitroxylradikals war somit also nicht von der Art des organischen Restes des eingesetzten Selenols, Selenolats oder Lösungsmittels abhängig, sondern von dem des Nitrosierungsmittels.

Daraus ergab sich die Interpretation, daß in Abhängigkeit von der Stabilität des Se-Nitrososelenols sich im ersten Schritt eine kurzlebige radikalische Spezies  $RSe(NO)_2$ ,

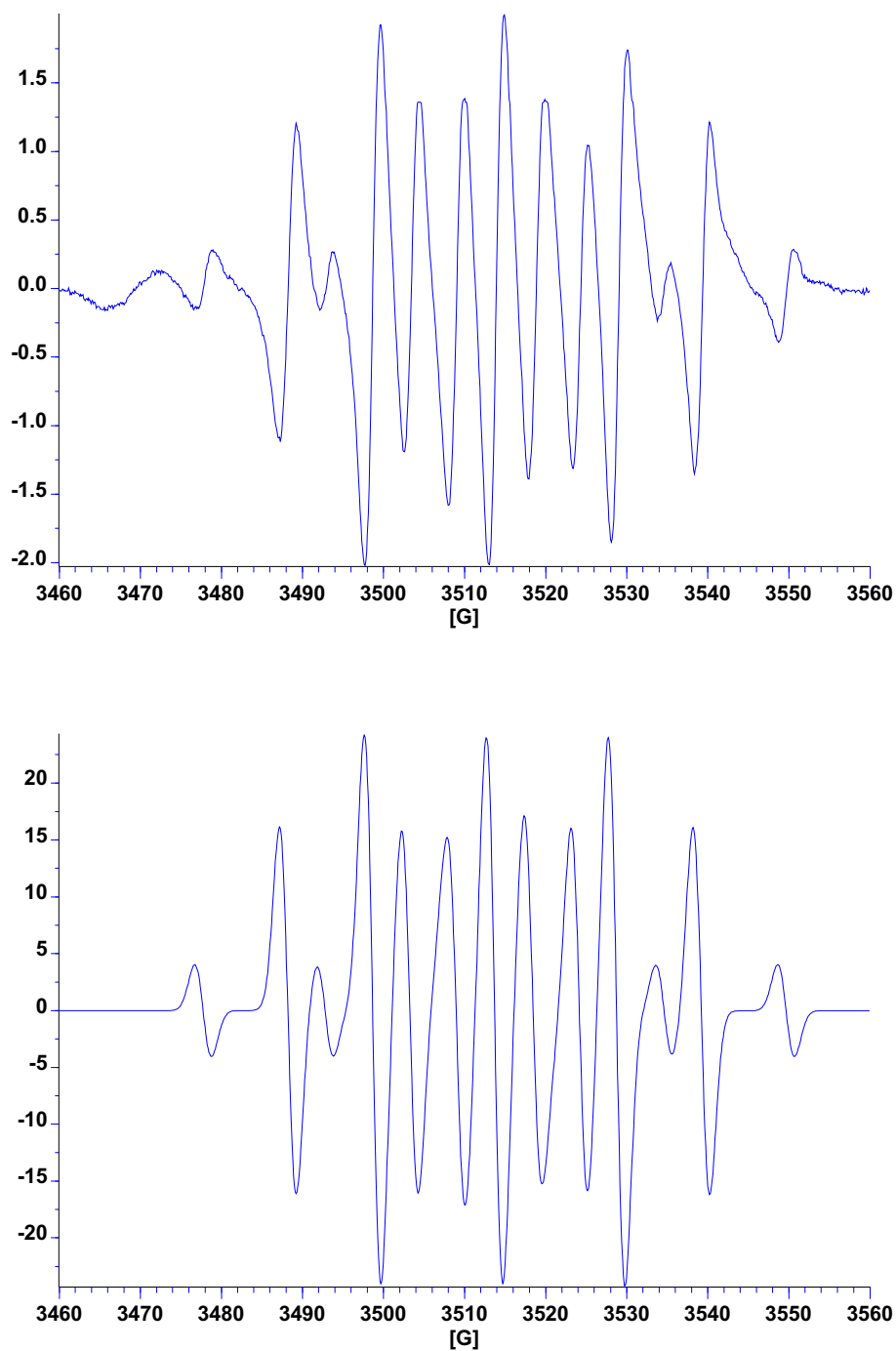


Abbildung 26: Experimentelles ESR-Spektrum der Umsetzung von **5a(H)** mit <sup>i</sup>Amylnitrit (oben), simuliertes Spektrum des Dialkylnitroxylradikals **8** (unten).

die aber nur im Falle des stabilsten TsiSeNO beobachtbar war, bildete, die von einem zweiten, sehr viel langlebigeren,  $R_2NO$  Radikal abgelöst wurde. Der Alkylrest der zweiten radikalischen Spezies war nun von der Art des Nitrosierungsmittels, aber nicht vom organischen Rest der eingesetzten Selenverbindung abhängig. Bei dem sehr instabilen Selenonitrit **10b** war das Auftreten von Radikalen gar nicht beobachtbar.

Um die Konstitution des Radikals **8** zu klären, wurde nach Umsetzung zu **5b** zu der roten Lösung das  $1e^-$ -Transferreagenz  $Co(Cp)_2$  zugegeben, um die diamagnetische Spezies  $Co(Cp)_2^+R_2NO^-$  zu erhalten. Es wurde im  $^1H$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei 5.85 ppm und im  $^{13}C$ -NMR eine Resonanz bei 86.0 ppm beobachtet, was für das oxidierte Cobaltocenium zu erwarten war. Weiterhin wurden ein Triplett (1.22 ppm) und ein Quartett (3.65 ppm) im  $^1H$ -NMR-Spektrum beobachtet, die auf eine  $(CH_3CH_2)_xN$ -Gruppierung hindeuteten. Ethanol wurde zu keiner Zeit der Reaktionslösung zugegeben. Eine endgültige Klärung dieses Sachverhaltes konnte aber nicht gefunden werden.

#### 4.3.4 Charakterisierung der Endprodukte der Homolyse von **5b**

Für eine Reihe der beschriebenen Umsetzungen des Selenolats **5a(Li)** mit 10 Äquivalenten des Nitrosierungsmittels bei  $-78^\circ C$  wurden die Endprodukte des Zerfalls des Se-Nitrososelenols **5b** untersucht. Jede Probe wurde dafür sowohl unter Luft und unter Inertgasatmosphäre ( $N_2$ ) bis zur vollständigen Zersetzung gerührt. In allen Fällen wurde eine in *n*-Pentan lösliche Fraktion und ein unlöslicher farbloser Feststoff erhalten. Es zeigte sich, daß die Reaktions-, und Alterungsbedingungen sowie die Art des Nitrosierungsmittels keinen nennenswerten Einfluß auf die Produktverteilung der *n*-Pentan-Fraktion hatten. Als Hauptprodukte hatten sich das Diselenid **5c** und das Triselenid **6** gebildet. Weitere Produkte waren das TsiH und ein Produkt, welches nicht identifiziert werden konnte. Diese Verbindung zeigte im  $^1H$ -NMR ein Singulett bei 0.28 ppm und im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum ein einziges Signal bei 1.4

ppm. Einzig bei der Umsetzung von **5a(Li)** mit einem Überschuß *t*Butylnitrit ohne Lösungsmittel konnte beobachtet werden, daß ein roter Feststoff (elementares Selen) ausgefallen war. In Tabelle 18 sind die prozentualen Verteilungen der Produkte der unterschiedlichen Reaktionsbedingungen dargestellt.

Tabelle 10: . Prozentuale Verteilung der Endprodukte der der Homolyse von **5b**.

		<b>5c</b>	<b>6</b>	nicht ident. Prod. [Prozent]	TsiH
<b>5a(Li)</b> , N <sub>2</sub> , THF	<i>t</i> Butylnitrit	55- 76	8 - 18	16	11
<b>5a(Li)</b> , N <sub>2</sub> , <i>n</i> -Pentan	<i>t</i> Butylnitrit	44	16	28	11
<b>5a(Li)</b> , Luft, THF	<i>t</i> Butylnitrit	51	15	26	8
<b>5a(Li)</b> , N <sub>2</sub>	<i>t</i> Butylnitrit	-	-	87	13
<b>5a(Li)</b> , N <sub>2</sub> , <i>n</i> -Pentan	<i>i</i> Amylnitrit	71	9	16	4

Das Diselenid **5c** wurde in allen Fällen als Hauptprodukt gebildet. Die Zusammensetzung des unlöslichen Feststoffes variierte allerdings in Abhängigkeit von der Art des eingesetzten Nitrosierungsmittels. Die Elementaranalyse der Umsetzung mit *t*Butylnitrit ergab prozentuale Anteile von 10.08 (C), 2.57 (H), 4.42 (N), die mit *i*Amylnitrit 10.59 (C), 2.62 (H), 5.81 (N). Die massenspektrometrischen Untersuchung wies mit  $m/z = 476$  und  $m/z = 322$  Fragmente mit Se-Isotopenmuster auf.

Weiterhin konnte eine Methode erarbeitet werden, durch welche das durch Homolyse gebildete Diselenid **5c** zurückerhalten werden konnte. Dazu wurden die *n*-Pentan-Fractionen aller Umsetzungen zu **5b** gesammelt. Nachdem die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt worden waren, wurde das erhaltene rot-braune Öl säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, *n*-Pentan) gereinigt. **5c** wurde aus der zweiten Fraktion erhalten.



#### 4.3.5 Scrambling-Experimente

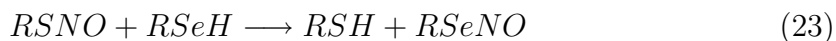
Wie einleitend beschrieben reagieren Thiole mit Diseleniden in Gleichgewichtsreaktionen zu den Selenolen, vergl. Sequenzschema 19, Seite 44. Dies konnte durch die Umsetzung des Thiols **1a** mit dem Diselenid **5c** in trockenem C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> durch NMR-spektroskopische-Untersuchung, auch für den Fall der äußerst sperrigen Trisyl-Verbindung, bestätigt werden. Es zeigte sich, daß bereits 20 min nach Beginn der Reaktion das Selenol **5a(H)** gebildet worden war. Das Signal von **5a(H)** bei einer Chemischen Verschiebung von 1 ppm im <sup>77</sup>Se-NMR-Spektrum war noch nach zwei Tagen beobachtbar. Zu diesem Zeitpunkt betrug das Verhältnis von **5c** zu **5a(H)** ungefähr 1:1. Nach neun Tagen konnte nur noch das Signal von **5c** aber keine Bildung des Triselenids **6** beobachtet werden. Nach 14 Tagen wurden die Endprodukte dieser Umsetzung mittels <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Messung charakterisiert. Es wurden das Thiol **1a** ( <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 0.13$  ; <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 1.5, 3.4$ ), das Diselenid **5c** ( <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 0.36$  ppm ; <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 3.8, 14.2$ ,) und weitere Signale ( <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 0.17$  ppm; <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 22.7, 34.4$  ppm) im Verhältnis (0.7 : 1 : 2) identifiziert.

Es stellte sich nun die Frage, ob das Thiol **1a** oder das Selenol **5a(H)** schneller mit dem Nitrosierungsmittel reagieren würde. Es wurde erwartet, daß als Hauptprodukt die **5b** enthaltende rote Lösung entstehen sollte, da das Thiol **1a** bei -78°C keine Reaktion mit <sup>t</sup>Butylnitrit gezeigt hatte, das Selenol **5a(H)** bei dieser Temperatur aber augenblicklich nitrosiert wurde. Daher wurde eine Mischung aus Thiol **1a** und dem Diselenid **5c** im äquimolaren Verhältnis bei Raumtemperatur mit <sup>t</sup>Butylnitrit versetzt. Gebildetes Se-Nitrososelenol **5b** ließe in Folge zwei radikalische Spezies erwarten, die zu einer Linienverbreiterung im <sup>77</sup>Se-NMR-Spektrum führen sollten, so daß kurzzeitig kein Signal zu beobachten sein sollte. Als Endprodukte wurden die Verbindungen der Homolyse des S-Nitrosothiols **1b**, Se-Nitrososelenols **5b** und eventuell das Sulfanylselenenans (Tsi-S-Se-Tsi) erwartet.

Das <sup>77</sup>Se-NMR-Spektrum der Messung 20 min nach Beginn der Umsetzung zeigte

kein Signal, eine weitere Messung nach vier Tagen ließ das Diselenid **5c** erkennbar werden, und nach neun Tagen hatte sich zusätzlich das Triselenid **6** im ungefähren Verhältnis (1 : 1) gebildet. Nach 14 Tagen wurden als Endprodukte dieser Umsetzung aber nicht mehr **5c** und **6** im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR beobachtet, vielmehr hatte sich die vormals rote Lösung gelb gefärbt und es war rotes Selen ausgefallen. Im Trisylbereich waren das TsiH bei 0.13 ppm ( $^1\text{H}$ ) und 3.4 ppm ( $^{13}\text{C}$ -NMR-Messung), sowie eine unbekannte Spezies mit Verschiebungen von 0.1 ppm ( $^1\text{H}$ ) und 2.0 ppm ( $^{13}\text{C}$ ) beobachtbar. Diese Produkte waren auch schon bei der Umsetzung des Selenolats **5a(Li)** mit Überschuß von  $t$ Butylnitrit nachgewiesen worden, wie im Abschnitt *Charakterisierung der Endprodukte* beschrieben wurde. Weiterhin konnten aber auch nicht das S-Nitrosothiol **1b** oder dessen bekannte Zerfallsprodukte <sup>1</sup> nachgewiesen werden.

In einem Kontrollexperiment wurde das Diselenid **5c** mit  $t$ Butylnitrit versetzt, und diese Lösung NMR-spektroskopisch untersucht. Über einen Zeitraum von 14 Tagen konnte keine Umsetzung beobachtet werden. Es wurden **5c** (0.35 ppm, ( $^1\text{H}$ ) und 3.7, 14.2 ppm, ( $^{13}\text{C}$ ) als einzige selenhaltige Spezies und das  $t$ Butylnitrit sowie dessen Zerfallsprodukt (1.07, 1.24 ppm, ( $^1\text{H}$ ) und 28.7, 31.3, 82.0 ppm, ( $^{13}\text{C}$ ) nachgewiesen. Es stellte sich darüber hinaus die Frage, ob eine Transnitrosierungsreaktion, zwischen Trisylschwefel- und Seleneinheiten entsprechend Gleichung 23 stattfinden könne.



Zur Klärung wurde das S-Nitrosothiol **2b** mit Selenol **5a(H)** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (trocken) versetzt und die Reaktion durch  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Messung verfolgt. Es zeigte sich, daß

---

<sup>1</sup>Durch  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen identifizierte Produkte der Homolyse von **1b**: Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]trisulfan 29.3% (Hauptbestandteil), Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]tetrasulfan, Methyl[tris(trimethylsilyl)methyl]sulfan, **1a**, Tris(trimethylsilyl)methan und eine nicht identifizierte Verbindung bei einer Verschiebung von 0.12 ppm. Dieses Produktgemisch ist schon seit einiger Zeit bekannt und wurde auch von M. Ostrowski beschrieben [89]. Vergl. hierzu auch Charakterisierung der Endprodukte der Homolyse von **1b**.

das Signal von **5a(H)** (2 ppm) noch nach vier Tagen als einziges vorhanden war, nach drei Wochen hatte sich das Diselenid **5c**, im ungefähren Verhältnis Diselenid zu Selenol von 0.75 : 1, gebildet. Da sich leichte Trübungen in der Reaktionslösung gebildet hatten, wurden keine  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen durchgeführt. Daher war es nicht möglich eine Aussage über die eventuelle Bildung geringer Mengen des Triselenids **6** oder eines gemischten Sulfanylselenans zu machen. Erstaunlich war aber die lange Lebensdauer von **5a(H)** und die scheinbar selektive Bildung von **5c**, da das NMR-Röhrchen nicht abgeschmolzen war und aus diesem Grund das Eindiffundieren von Luft und Feuchtigkeit nicht verhindert wurde.

In einem Kontrollexperiment wurde das Selenolat **5a(Li)** für 16 h in *n*-Pentan an der Luft gerührt und im Anschluß die Produkte aus der Reaktionslösung durch  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Experiment untersucht. Es wurde eine große Anzahl Signale beobachtet, wobei die Resonanz für das Selenolat **5a(Li)** (-100 ppm) nicht zu erkennen war und das Diselenid **5c** nur als Nebenprodukt in sehr geringer Konzentration gebildet worden war.

## 4.4 Orientierende Experimente

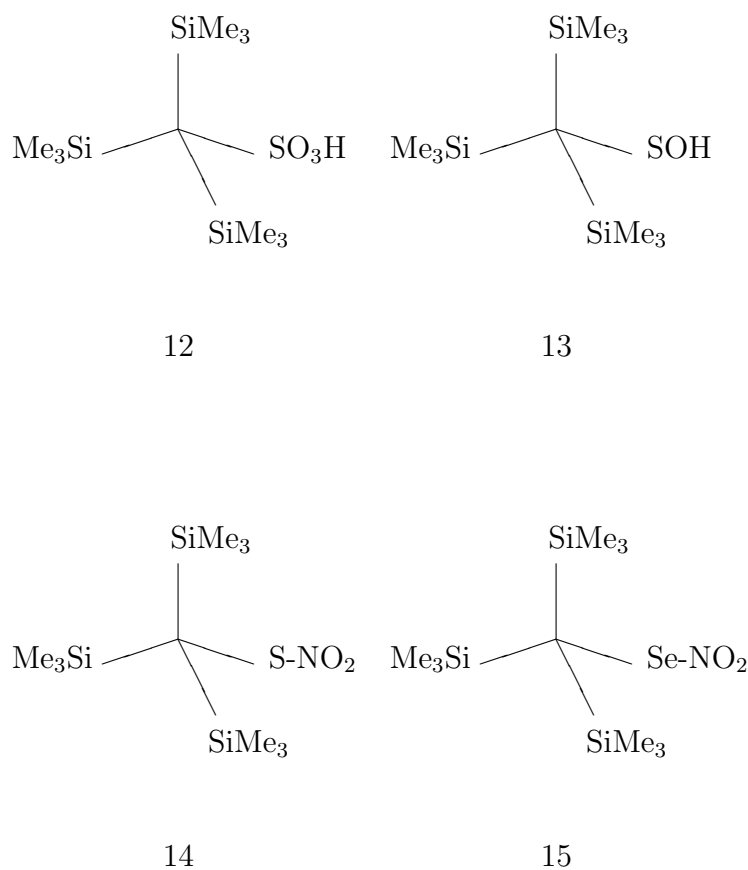


Abbildung 27: Liste der nummerierten Verbindungen.

### 4.4.1 Umsetzungen von Tris(trimetylsilyl)methylthiol mit unterschiedlichen Äquivalenten $\text{H}_2\text{O}_2$

Um mögliche Hydrolyseprodukte der Nitrosierungsreaktionen von Thiol **1a** zum S-Nitrosothiol **1b** identifizieren zu können, wurden Versuche unternommen, die Sulfonsäure **12** sowie die Sulfinsäure **13** zu synthetisieren.

*Umsetzung von Tris(trimetylsilyl)methylthiol (1a) einem Überschuß  $H_2O_2$* 

Durch Umsetzung von **1a** bei Raumtemperatur mit einem Überschuß 35 % -tiger  $H_2O_2$  wurde ein farbloser Feststoff erhalten. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum dieser Verbindung wies ein Signal im Trisylbereich bei einer Verschiebung von 0.40 ppm auf, das gegenüber dem des S-Nitrosothiols **1b** (0.14 ppm) zu tiefem Feld verschoben war. Durch massenspektrometrische Untersuchung wurde aber nicht der Molekülionenpeak von **12** ( $m/z = 312$ ) als Fragment mit der höchsten Masse nachgewiesen, sondern ein Fragment ( $m/z = 384$ ) das nicht zugeordnet werden konnte. Aus der Reaktionslösung konnten Einkristalle erhalten werden, es kristallisierte allerdings nicht die Sulfonsäure, sondern deren Magnesiumsalz (Abbildung 28). Das Magnesium wurde durch die Trocknung der organischen Phase mit  $MgSO_4$  eingetragen.

Die Qualität der aus der Strukturanalyse erhaltenen Daten war nicht ausreichend für die Bestimmung der Bindungslängen und Winkel da nach wie vor Unsicherheiten über das Kristallsystem und die Raumgruppe bestehen (hier als kubisch verfeinert). Die anisotropen Auslenkungsparameter der Atome wiesen zudem zu große Werte auf, was auf eventuelle Unordnung zurückgeführt werden könnte. Die Zusammensetzung sowie die Konnektivität konnten mit einiger Sicherheit bestimmt werden. Es bildete sich ein Tetramer in dem jedes Mg-Ion über ein Sauerstoffatom mit je drei Sulfonsäure-Molekülen wechselwirkt. Jedes Sauerstoffatom eines Sulfonsäure-Moleküls ist von je einem weiteren Mg-Ion umgeben. Dadurch entstehen vier kubisch angeordnete gewellte Achtringe. Als Gegenion war Sulfat auskristallisiert.

*Umsetzung von Tris(trimetylsilyl)methylthiol mit  $\frac{1}{2}$  Äquivalent  $H_2O_2$  Harnstoff-Addukt*

Um die Sulfinsäure **13** darzustellen, wurde das Thiol **1a** mit einer wäßrigen Lösung von Harnstoff  $H_2O_2$  versetzt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten, der NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum wies ein Signal im Trisylbereich bei einer Verschiebung von 0.17 ppm auf, das dem des Thiols **1a** entsprach.

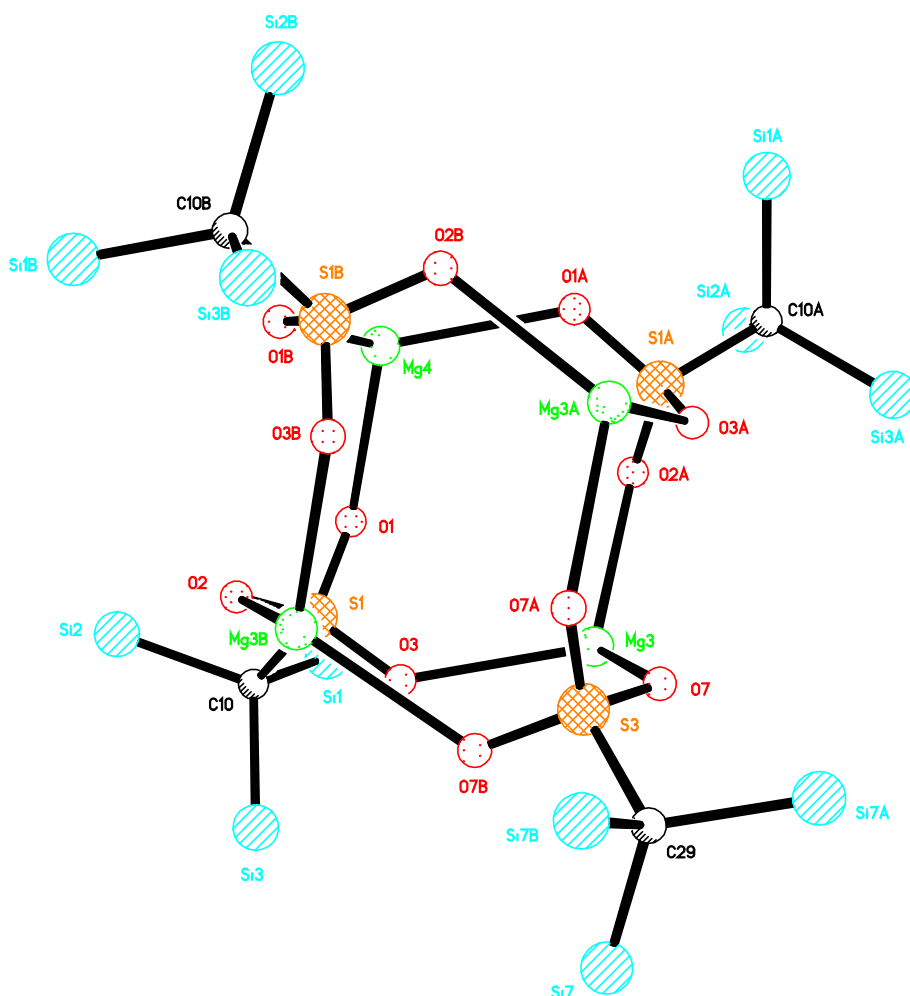


Abbildung 28: Festkörperstruktur des Magnesiumsalzes von **12**.

Durch massenspektrometrische Untersuchung wurde der MolekÜlionenpeak von **1a** ( $m/z = 264$ ) beobachtet. Das Muster der Fragmentierung entsprach dem des Thiols [90]. Es kann davon ausgegangen werden, daß keine Umsetzung stattgefunden hatte.

#### 4.4.2 Versuchte Darstellung des Thionitrats 14 bzw. Selenonitrats 15.

Da die Bildung des Se-Nitrososelenols **5b** spektroskopisch zwar nachgewiesen, aber die Substanz nicht isolierbar war, war es interessant die Nitrosoverbindungen des Schwefels und Selens durch eine charakteristische Folgereaktion in stabilere Derivate zu überführen.

Aus der Literatur ist bekannt, daß Umsetzungen von tertiären Alkylthiolen bei Raumtemperatur mit einem Überschuß  $\text{NO}_2$  zu stabilen Thionitraten führen. Arylthionitrats hingegen, die bei Temperaturen um  $-60^\circ\text{C}$  synthetisiert wurden, zerfielen schnell bei Raumtemperatur [87].

Von Goto et al. [45] wurde das S-Nitrosothiol mit dem sterisch sehr anspruchsvollen Trm-Rest (Schema 8, Seite 19) bei Raumtemperatur mit  $\text{NO}_2$  zum stabilen Thionitrat umgesetzt. Alle diese Verbindungen waren farblos. In den Spektren der IR-spektroskopischen Untersuchungen wurden Banden bei  $1510\text{ cm}^{-1}$  für die asymmetrische,  $1300$  und  $1257\text{ cm}^{-1}$  für die symmetrische  $\text{NO}_2$ -Schwingung [87] und  $1532$ ,  $1290\text{ cm}^{-1}$  [45] beobachtet.

Entsprechend dieser Umsetzung sollte nun das S-Nitrosothiol **1b** ebenfalls in das Thionitrat **14** überführt werden. Dazu wurde **1b** dargestellt und bei Raumtemperatur mit einem Überschuß  $\text{NO}_2$  versetzt. Eine Reaktion zu **14** konnte allerdings nicht beobachtet werden, vielmehr wurde das Thiol **1a** (Edukt der Nitrosierungsreaktion) und das Thionitrit **1b** im Verhältnis 2 : 1 spektroskopisch nachgewiesen.

**14** konnte durch das oben beschriebene Experiment nicht synthetisiert werden. Ein alternativer Syntheseweg zu **14** wäre die Umsetzung eines Halogensulfans mit einem Nitrit unter Salzeliminierung. Die entsprechenden Halogensulfane standen zu diesem Zeitpunkt jedoch nicht zur Verfügung. Deshalb wurde auf diesem Weg versucht das entsprechende Selenonitrat **15** darzustellen. Dies schien sinnvoll, erstens um zu überprüfen, ob es sich bei dieser Verbindung um ein stabiles Produkt handelt, und zweitens bot sich für die verschiedenen Halogenselane ( $\text{R-SeI}$ ) die zusätzliche Charakterisierungsmethode der  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektroskopie.

Das Chlorselan **27** wurde in THF bei Raumtemperatur mit verschiedenen Nitriten ( $\text{Na-}$ ,  $t\text{Bu-}$ ,  $\text{Ba-}$ ,  $\text{Ag-Nitrit}$ ) versetzt, aber auch nach mehreren Wochen war keine Umsetzung zu beobachten. Durch  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Untersuchung wurde das Edukt **27** bei einer Verschiebung von  $1144\text{ ppm}$  [117] identifiziert.

Weiterhin wurde **27** in THF unter Zugabe eines Kronenethers (15-Krone-5) mit Natriumnitrit versetzt. Endprodukte dieser Umsetzung waren das Triselenid **6** (641,

541 ppm) und zwei weitere Spezies mit einer Chemischen Verschiebung von 483 und 457 ppm im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum.

Sodann wurde das Iodselan **28** bei Raumtemperatur mit  $t$ -Butylnitrit umgesetzt. Nach 14 h Reaktionszeit wurde ein Produkt mit einer Chemischen Verschiebung von 1336 ppm ( $^{77}\text{Se}$ -NMR) erhalten. Das Produkt konnte nicht isoliert werden. Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung wurden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eine Vielzahl von Signalen beobachtet.

Bei einer entsprechenden Umsetzung des Iodselans **28** mit  $\text{AgNO}_2$  hatte sich nach 3 d ein schwarzer Feststoff gebildet. Der Rückstand wurde abgetrennt. Der aus der Lösung erhaltene farblose Feststoff wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Im  $^{77}\text{Se}$ -NMR wurde ein einziges Signal bei 700 ppm beobachtet. Die Messung wurde nach zwei Tagen wiederholt. Als Hauptprodukt wurden nun durch  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Untersuchung das Triselenid **6** (634, 552) (ca. 90 %) identifiziert, neben einer Reihe anderer selenhaltiger Spezies.

Weiterhin wurde **28** mit in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöstem  $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$  bei Raumtemperatur versetzt. Auch bei diesem Experiment war keine Umsetzung zu beobachten. Im Anschluß wurde die Reaktionslösung refluxiert, worauf sich die organische Phase braun färbte. Nach Phasentrennung wurde die organische Phase NMR-spektroskopisch untersucht. Im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum konnten zwei Signale beobachtet werden, eines bei einer Verschiebung von 831 ppm und das des Iodselans **28** bei 553 ppm.

Die oben beschriebenen Experimente waren nicht geeignet das Selenonitrat **15** darzustellen. Es konnte zwar nicht ausgeschlossen werden, daß **15** gebildet wurde, die Verbindung konnte aber in keinem Fall isoliert werden. Somit schien die Umsetzung des Nitrososelenols **5b** mit  $\text{NO}_2$  nicht die geeignete Reaktion, ein stabiles Derivat zu erhalten.



## 4.5 Umsetzungen von Thio- bzw. Selenonitriten mit 1,3-Dienen

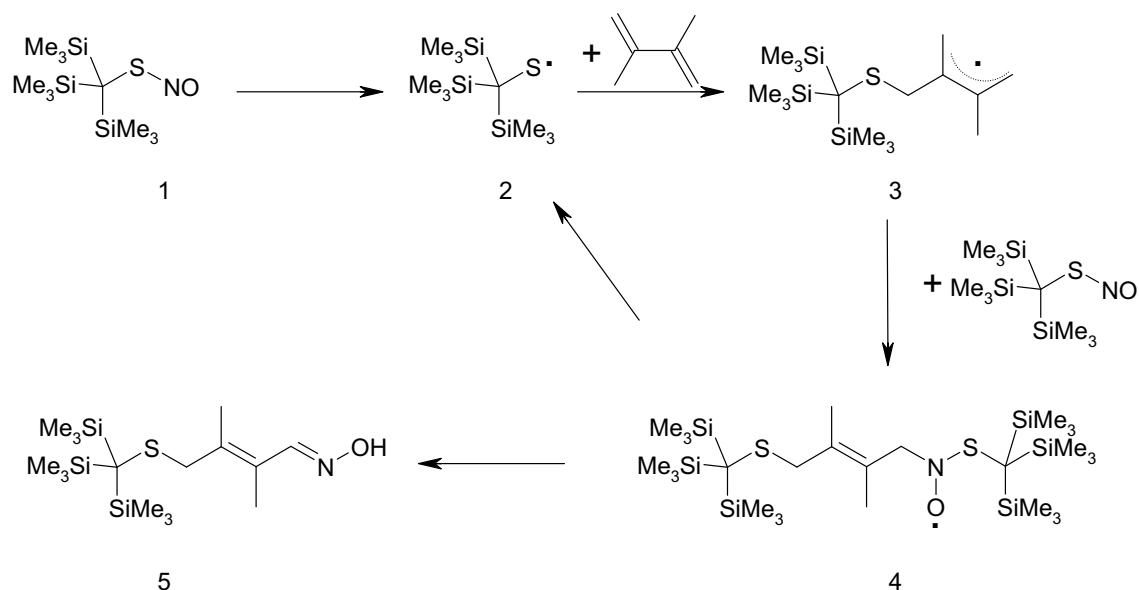
### 4.5.1 Einführung

Die NO-Doppelbindung kann als Dienophil in Diels-Alder-Reaktionen fungieren. So bildet Nitrosobenzol mit Cyclopenta-1,3-dien oder Cyclohexa-1,3-dien das entsprechende Heterocycloaddukt [60], wobei die Umsetzung mit Cyclopenta-1,3-dien leichter erfolgt. Jedoch findet bei Raumtemperatur in Folge der erhöhten Ringspannung die Zersetzung in die Edukte statt.

Bekannt ist weiterhin, daß die Oxidation eines N-Phosphinolyhydroxylamins und anschließende in situ Cycloaddition zu stereoselektiven Heterobicyclen in Ausbeuten zwischen 40 und 80 % führten [123, 122].

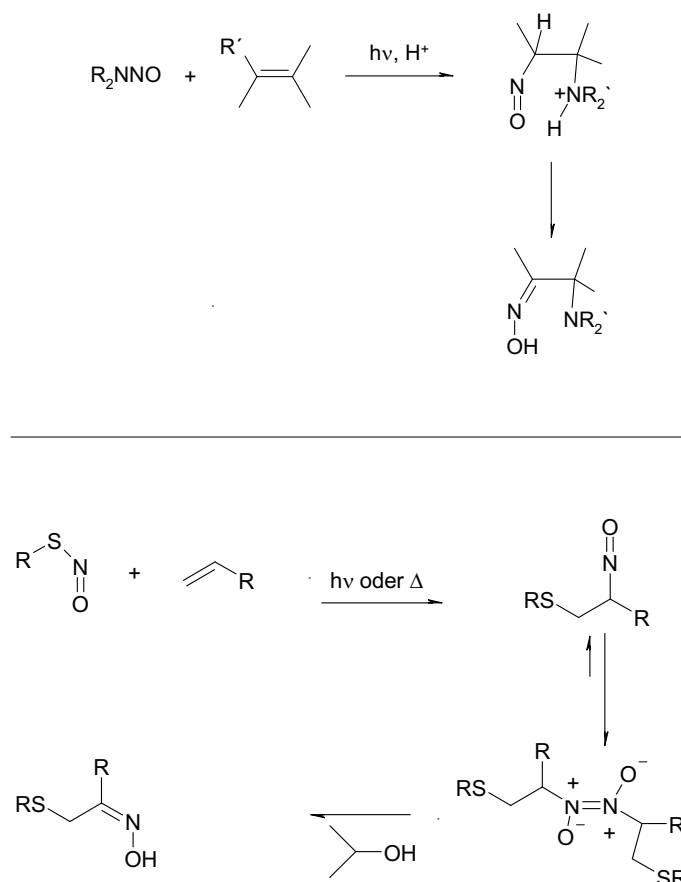
Umsetzungen des Nitrosothiols **1b** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien lieferten aber nicht das Cycloadditionsprodukt, sondern in sehr guter Ausbeute (82 %) das Thiooxim **17**. Entsprechend führte auch die Umsetzung von **1b** mit Vinylpyridin zum entsprechenden Oxim **18**. Die Festkörperstrukturen dieser beiden Verbindungen sind in den Abbildungen 32 und 33 (Seite 76 und 78) dargestellt.

Von Motherwell [20] wurde über Umsetzungen von Tritylthionitrit mit verschiedenen Alkenen zu den entsprechenden Oximen berichtet und eine mechanistische Betrachtung dieser Oximbildung durch 1,4-Addition beschrieben: Durch homolytische Spaltung der S-N-Bindung wird im ersten Schritt ein Thiylradikal erzeugt, welches an die Doppelbindung des Alkens addiert (Sequenzschema 29). Das Produkt ist ein Allylradikal, welches im Falle des 2,3-Dimethyl-1,3-butadiens, recht konformationsstabil wäre. Mit einem weiteren Molekül des Thionitrits reagiert besagtes Radikal im Anschluß zu einem Nitrosylradikal. Im letzten Schritt spaltet dieses ein Thiylradikal ab (Kettenverlängerung) und bildet die Nitrosoverbindung, die unter H-Wanderung in das Oxim 5 umlagert. Festkörperstrukturanalysen der jeweiligen Oxime wurden von Motherwell und Mitarbeitern allerdings bis heute nicht veröffentlicht.



Sequenzschema 29: Möglicher Bildungsweg von **19** nach Motherwell. Das S-Nitrosothiol **1** setzt unter homolytischer Spaltung der S-N-Bindung ein NO Molekül frei und bildet das Thiylradikal **2**. Dieses reagiert unter 1,4 - Addition mit dem Dien zu einem relativ konformationsstabilen Allylradikal **3**. Ein weiterer Additionsschritt eines S-Nitrosothiols mit dem Allylradikal führt zu dem Nitroxidradikal **4**, welches ein Thiylradikal abspaltet und unter H-Wanderung das Oxim **5** bildet.

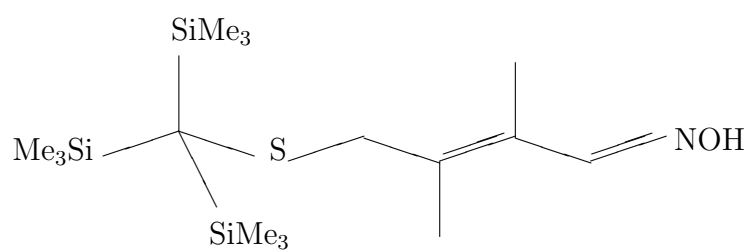
Für diese Umlagerung wurden sowohl ein inter- als auch intramolekularer H-Transfer vorgeschlagen. In einer Arbeit von Quong [95] wurden photochemisch induzierte radikalische Additionen von N-Nitrosaminen an Monoterpene zu Oximen untersucht. Es zeigte sich, dass Voraussetzung für die Oximbildung eine cis-koplanare Anordnung der N=O-Gruppe zur N-H Funktion war (Sequenzschema 30 oben). Die Reaktion entsprechend des intermolekularen Mechanismus wurde von Motherwell beschrieben [20, 44, 43], der die Dimerisierung zweier Nitrosoverbindungen (Sequenzschema 30 unten), die im Anschluß tautomerisieren, zeigen konnte.



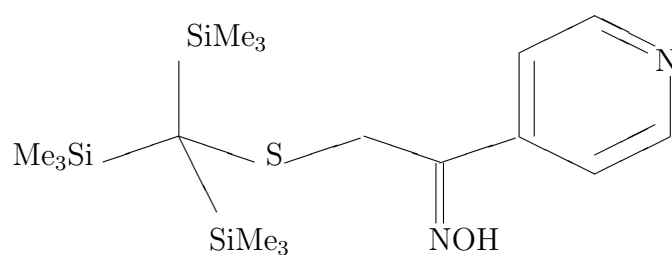
Sequenzschema 30: Möglicher Mechanismus des intramolekularen [95] bzw. intermolekularen H-Transfers [20, 44, 43] der Oximbildung.

Weiterhin untersuchte Motherwell den Einfluß von induktiven Effekten am Akzeptor und konnte zeigen, dass elektronenreiche Alkene entgegen der Erwartung zu den geringsten Ausbeuten an Oximen führten. Als Erklärung wurde das geringe Ionisationspotential des entstehenden kohlenstoffzentrierten Radikals angeführt, wodurch ein Wettbewerb zwischen dem Schritt der Elektronenübertragung zu einem weiteren Thionitrit und der Rückreaktion stattfinden könne. Es wurde erwartet, daß elektronenreiche Alkene bessere Akzeptoren wären, da erstens das gebildete Thiyl-Radikal einen elektrophilen Charakter aufweist und zweitens das im Folgenden gebildete kohlenstoffzentrierte Radikal ein besseres Nukleophil für den Angriff an das Thionitrit wäre.

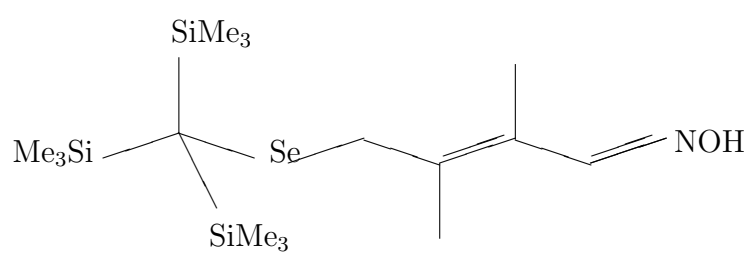
In Abhängigkeit vom eingesetzten Dien wurden zuweilen Isomerisierungen bezüglich der Alken- (Umsetzung von Tritylthionitrit mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien), als auch der Oximposition festgestellt. Untersuchungen der Addition von Thiylradikalen an Olefine sind durchgeführt worden. So ist bekannt, daß das Thiylradikal in einer sehr schnellen Kettenreaktion in anti-Markownikoff-Addition an Alkene reagiert [107]. Im Falle dieser Addition an cis-But-2-en wurde zusätzlich noch eine sehr viel schneller ablaufende Isomerisierung beobachtet [114], was durch die Reversibilität der Radikalreaktion erklärt wurde.



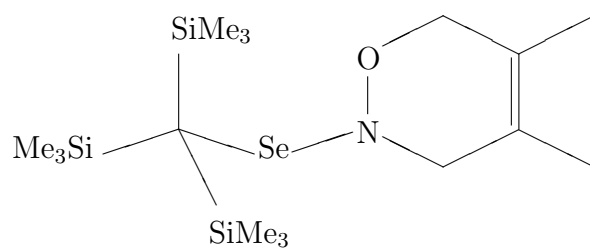
17



18



19



20

Abbildung 31: Liste der nummerierten Verbindungen

#### 4.5.2 Umsetzungen von **1b** mit verschiedenen Alkenen

Bei der Umsetzung des Thionitrits **1b** mit Cyclohexa-1,3-dien konnte wie oben beschrieben das erwartete Cycloadditionsprodukt nicht nachgewiesen werden. Die Daten der  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchung zeigten im Trisylbereich (0-0.5 ppm) ein Produktgemisch, das dem der homolytischen Zersetzung von Verbindung **1b** entsprach. Es konnten als Produkte das TsiH, noch vorhandenes TsiSNO (0.14 ppm) - entgegen dem üblichen Trend wurde die Chemische Verschiebung bei höherem Feld beobachtet -, TsiSH (0.21 ppm), TsiSMe (0.24 ppm) und TsiS<sub>4</sub>Tsi (0.27 ppm) identifiziert werden. Allerdings konnte eine Umsetzung in sehr geringen Mengen zum Oxim nicht ausgeschlossen werden. Es wurden im Bereich zwischen 1 und 3.5 ppm mehrere Multipletts geringer Intensität erhalten und auch Signale zwischen 5 und 6 ppm, die auf eine Oximbildung (< 1 %) hinweisen könnten. Ebenso führten die Umsetzung mit Cyclopenta-1,3-dien nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Das entsprechende Cycloadditionsprodukt oder Oxim wurde nicht nachgewiesen.

#### 4.5.3 Umsetzungen der S-Nitrosothiole **2b**, **3b** und **4b** mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien

Es wurden verschiedene Versuche unternommen, aus den S-Nitrosothiolen **2b**, **3b** und **4b** ebenfalls durch 1,4-Addition Oxime zu synthetisieren. Aus keiner dieser Umsetzungen war es möglich ein Oxim zu isolieren. Verbindung **2b** ist eine sehr instabile Verbindung, die schnell unter NO- Abspaltung zum Disulfid reagiert. Daher ist anzunehmen, daß das möglicherweise gebildete Allylradikal nicht genügend Thionitrit zur Weiterreaktion vorfindet. Es wurden im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum Spuren von weiteren Verbindungen gefunden und auch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wies eine Vielzahl von Signalen im Bereich zwischen 10 und 120 ppm auf, welche also nicht durch die Ringkohlenstoffe des Fluor-substituierten Phenyls (130 - 150 ppm), erklärt werden konnten. Es könnten also im sehr geringen Umfang Umsetzungen mit dem Alken stattgefunden haben, deren Produkte aber nicht identifiziert werden konnten.

Die Thionitrite **3b** und **4b** sind relativ zu **2b** deutlich stabilere Verbindungen, so daß bei deren Umsetzungen mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien eher mit einer Oximbildung gerechnet werden konnte. Aber es zeigte sich, daß der Zerfall des S-Nitrosothiols deutlich schneller als die Bildung des Oxims war. Im Falle der Abfangreaktion von **4b** konnte eine Umsetzung mit dem Dien beobachtet werden, aber das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal bei 142.0 ppm lag weit von dem zu erwartenden Signal des Imidkohlenstoff (im Bereich von 149 ppm, s. unten) entfernt. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von **3b** mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien wurde kein Signal, welches einem Imidkohlenstoff zugeordnet werden könnte, beobachtet.

#### 4.5.4 Darstellung von 2,3-Dimethyl-4-(tris-(trimethylsilylmethyl)-thiyl)-but-2-enal-oxim (**17**)

Die Umsetzung von **1b** mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien bei Raumtemperatur führte innerhalb von drei Stunden in sehr guter Ausbeute (72 %) zu dem Oxim **17**. Die Verbindung wurde unter anderem mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert. Besonders kennzeichnende Verschiebungen wiesen der Imidkohlenstoff im  $^{13}\text{C}$ -NMR mit 149.8 ppm und die  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanz des am Imidkohlenstoff befindlichen Wasserstoffatoms bei 8.49 ppm auf. Das Signal des Wasserstoffatoms der OH-Gruppe war deutlich zu tiefem Feld verschoben (8.08 ppm) und erwartungsgemäß stark verbreitert.

Im Massenspektrogramm (CI,  $^i\text{Butan}$ ) trat der Molekülionenpeak + 1 auf. Es wurden farblose Einkristalle erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Das Oxim **17** kristallisierte in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit vier Formeleinheiten pro Zelle. Der zentrale Kohlenstoff C(10) besitzt eine tetraedrische Koordinationssphäre. Die C-Si-C-Bindungswinkel sind mit Werten zwischen 110 und 113° als gleich anzusehen. Sowohl die C-S-C Bindungsabstände von 1.8319(12) und 1.8539(12) Å als auch der Winkel von 109.28(6)° sind von der typischen Größenordnung. Der C=C-

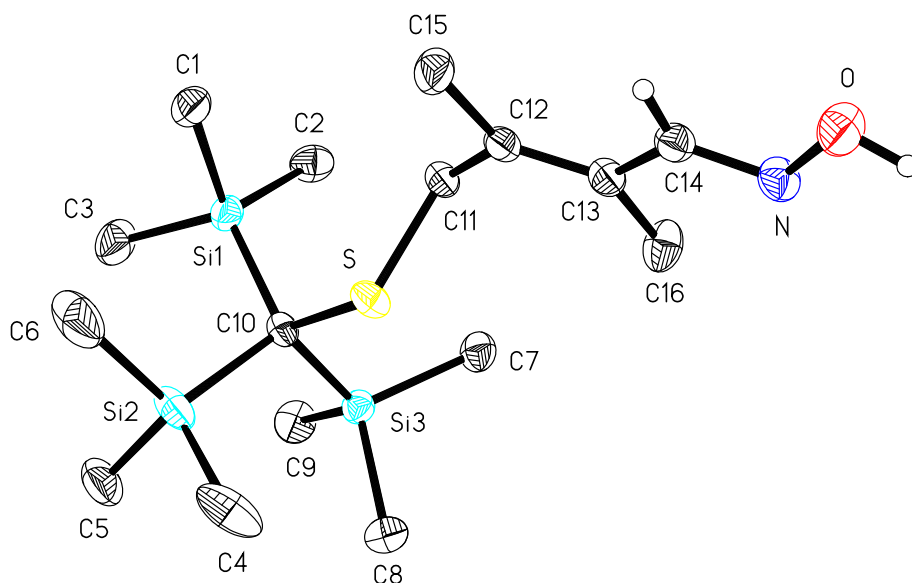


Abbildung 32: Festkörperstruktur von **17** mit ausgewählten Bindungslängen [Å] und Winkeln [°]: S-C(11) 1.8319(12), S-C(10) 1.8539(12), C(11)-C(12) 1.5080(17), C(12)-C(13) 1.3505(17), C(14)-N 1.2792(16), O-N 1.4087(14), C(11)-SC(10) 109.28(6), C(13)-C(12)-C(15) 125.01(12), C(12)-C(13)-C(16) 116.02(11), C(14)-N-O 111.20(10).

Bindungsabstand liegt mit einem Wert von 1.3505(17) Å im Bereich einer Doppelbindung. Die daran befindlichen Methylgruppen stehen trans zueinander, mit einem Torsionswinkel (C(15)-C(12)-C(13)-C(16)) von 179.1°. Der Abstand C=N liegt mit 1.2792(16) Å im Bereich einer Doppelbindung. Es kristallisierte das *E*-Isomer, damit nehmen der Imidkohlenstoff und der Sauerstoff eine koplanare Position zueinander ein, mit einem Torsionswinkel C(13)-C(14)-N-O von 178.0°, was eine intramolekulare H-Wanderung ermöglichen könnte (s. oben).

Im Gegensatz zu dem von Motherwell et al. [20] beschriebenen Tritylthiooxim, welches sowohl als trans- als auch in geringen Mengen als cis-Isomer vorlag, bildete sich **17** ausschließlich in der trans-Konformation. Dieser Umstand könnte auf die größere Beständigkeit des Thionitrits **1b** zurückgeführt werden. zur Erklärung der Bildung von Isomeren könnte angenommen werden, daß bei einer relativ zum Addi-



tionsschritt schnelleren NO-Abspaltung und damit einher gehenden Disulfidbildung, die Konzentration des Thionitrits kontinuierlich geringer wird. Daraus würde resultieren, daß der Additionsschritt von 3 nach 4 (Schema 29, Seite 70) behindert wäre. Somit wäre dem Allylradikal die Möglichkeit zur Isomerisierung gegeben. Danach wäre mit abnehmender Beständigkeit der Nitrosoverbindung, eine zunehmende Tendenz zur Bildung von Isomeren zu erwarten.

#### 4.5.5 Darstellung von N-Hydroxy-thio-iso-nicotinimid-(tris-(trimethylsilylmethyl)-ester (18)

Ebenfalls von Motherwell und Mitarbeitern wurde die Reaktion von Tritylthionitrit mit Vinylpyridin beschrieben [20]. Als Produkt dieser Umsetzung wurde das Thiooxim der 1,2-Addition (unter Erhaltung der Aromatizität des Pyridins) erhalten. Es schien überprüfenswert, ob auch das sterisch sehr anspruchsvolle Thionitrit **1b** selektiv in dieser 1,2- oder der oben beschriebenen 1,4-Addition (unter Verlust der Aromatizität) reagieren würde. Die Umsetzung von **1b** mit Vinylpyridin bei Raumtemperatur führte innerhalb von 14 Stunden in sehr guter Ausbeute (89 %) selektiv zu dem Oxim **18**, dem Produkt der 1,2-Addition. Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen wurde das Signal des Imidkohlenstoffs mit der charakteristischen Verschiebung von ebenfalls 149.8 ppm ( $^{13}\text{C}$ -NMR), die  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanz des am Imidkohlenstoff befindlichen Wasserstoffatoms bei 8.5 ppm und das Signal des Wasserstoffatoms der OH-Gruppe bei 10.89 ppm, gleichermaßen stark verbreitet, erhalten.

Das Oxim **18** kristallisierte in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten (vier unabhängige Moleküle) pro Zelle. Der quartäre Kohlenstoff C(1) der Trisylgruppe ist tetraedrisch umgeben. Die C-Si-C-Bindungswinkel sind mit Werten zwischen 109 und 113 ° ebenfalls als gleich anzusehen und stimmen mit den Werten von **17** gut überein. Auch hier sind sowohl die C-S-C-Bindungsabstände von 1.832 und 1.852 Å als auch der Winkel von 109.19° von der gleichen Größenordnung. Der

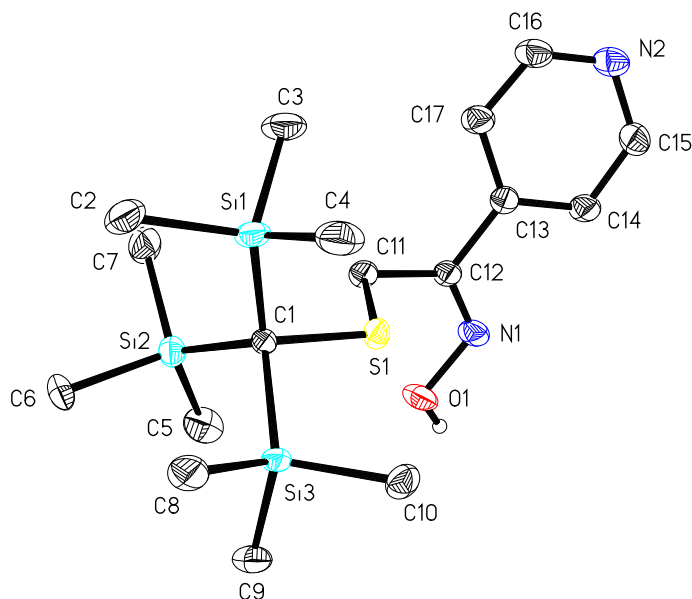


Abbildung 33: Festkörperstruktur von **18** mit ausgewählten Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkeln [ $^\circ$ ]: S-C(11) 1.832(3), S-C(1) 1.852(3), C(12)-N 1.278(4), O-N 1.383(14), C(11)-S-C(1) 109.19(15).

Abstand C=N liegt mit 1.278  $\text{\AA}$  im Bereich einer Doppelbindung. Der Pyridinring ist nahezu planar. Auch hier hatte sich das *E*-Isomer gebildet. Damit liegen auch in dieser Verbindung der Imidkohlentstoff und der Sauerstoff koplanar zueinander mit einem Torsionswinkel C(11)-C(12)-N-O von  $-2.3^\circ$ . Der Schwefel ist mit  $96^\circ$  aus dieser Ebene herausgedreht, welche koplanar (Abweichung  $4.9^\circ$ ) zur Ebene des Pyridinrings (Abweichung von der Ebene 0.0139  $\text{\AA}$ ) ist.

Intermolekulare Wechselwirkungen, bestehend aus OH-N-Kontakten (2.68  $\text{\AA}$  D...A,  $174^\circ$  DHA) bewirken "Kopf-Schwanz-Verknüpfungen", wodurch lange Ketten entstehen. Jeweils zwei dieser Ketten orientieren sich so zu Schichten, daß die Pyridinringe zueinander nach innen orientiert sind und die Abstände zwischen diesen Schichten durch jeweils zwei gegenüberliegende Trisylgruppen ausgebildet werden.

#### 4.5.6 Darstellung von 2,3-Dimethyl-4-(tris-(trimethylsilylmethyl)-selenyl)-but-2-enal-oxim(**19**)

Das Selenol **5a(H)** wurde bei  $-78^{\circ}$  mit  $t$ Butylnitrit umgesetzt, wobei die sofortige rote Färbung der Lösung zu beobachten war. Im Anschluß wurde das Dien zugegeben. Die Lösung wurde für 7d bei  $-60^{\circ}\text{C}$  gerührt. Während dieser Zeit entfärbte sich die Lösung. Nach langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur wurde ein erneuter Farbwechsel von gelb zu rot-braun beobachtet. Nachdem die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt worden waren, wurde das rote Öl in *n*-Pentan aufgenommen, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel und abgetrennt wurde. Die *n*-pentanlösliche Fraktion konnte säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ , *n*-Pentan / Ethylacetat (95 % / 5 %)) gereinigt werden. Das Abfangprodukt **19** konnte mit einem kleinen Anteil an Verunreinigung (0.29 ppm,  $^1\text{H}$ -NMR) in geringer Ausbeute isoliert werden. Weitere Produkte dieser Umsetzung waren das Di- **5c** und Triselenid **6**, das Produkt mit eine  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebung von 0.029 ppm sowie der abgetrennte farblose, schwer lösliche Feststoff. Diese Produkte und deren Verteilung waren als Endprodukte der Nitrosierung des Selenolats **5a(Li)** bereits bekannt.

Zuvor durchgeführte Experimente, bei denen das Selenolat **5a(Li)** nach vorhergehender Nitrosierung mit dem Dien umgesetzt worden war, zeigten keine Umsetzung zum Oxim. Die Variationen der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Reaktionszeit, titrationsartige Zugabe des Nitrosierungsmittels) hatten ebenfalls keinen Einfluß. Als notwendige Voraussetzung für die Oximbildung mußte das Selenol eingesetzt werden, wobei die Basizität der Lösung Einfluß haben könnte.

Das Selenooxim **19** wurde durch NMR- und massenspektrometrische Untersuchungen charakterisiert. Durch CI-Untersuchung ( $i$ Butan) konnte das Molekülion  $[\text{M}+1]$  mit der Masse  $m/z = 424$  nachgewiesen werden (Abbildung 34).

Im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum wurden zwei Signale (223, 240 ppm) in dem zu erwartenden Bereich beobachtet. Durch  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen konnte nachgewiesen

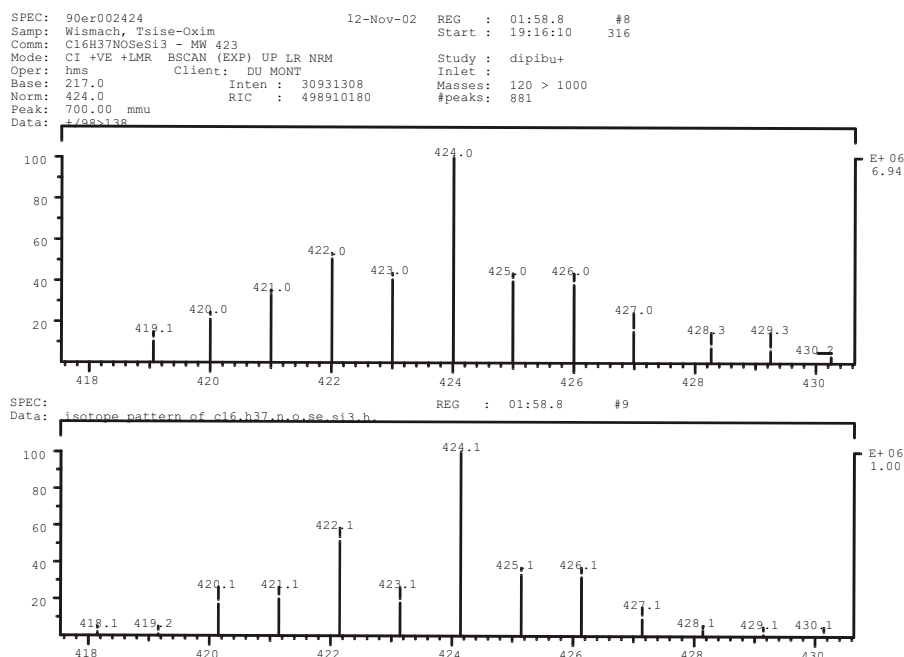
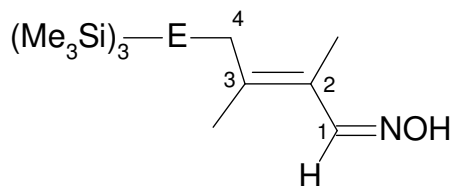


Abbildung 34: Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) Isotopenmuster des  $[M+1]$  Molekülions von **19**.

werden, das **19** in zwei isomeren Formen, im ungefähren Verhältnis 1:1 gebildet wurde, die der *E*- und *Z*-Konformation zugeordnet wurden. Durch Vergleiche der NMR-Spektren der Oxime **17** und **19** wurde eine unverkennbare Übereinstimmung der besonders kennzeichnenden Chemischen Verschiebungen des Imidkohlenstoffatoms (1), des daran befindlichen Wasserstoffatoms und der O-H-Gruppe ersichtlich. In Tabelle 11 sind diese charakteristischen Chemischen Verschiebungen der Oxime **17** und **19** dargestellt.

Die Signale der quartären Kohlenstoffatome (2, 3) konnten nicht zu den jeweiligen Atomen zugeordnet werden, liegen aber sowohl für die S- als auch für die Se-Verbindung in dem zu erwartenden Bereich. Ein Unterschied wurde für die Signale des direkt dem Heteroatom benachbarten Kohlenstoffs (4) beobachtet. Die Signale der Se-Verbindung waren zu höherem Feld verschoben. Die Signale der  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen der OH-Gruppe waren bei allen drei Verbindungen sehr breit. Eben-



E = S, Se

Tabelle 11: Einige charakteristische Chemische Verschiebungen (ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) der Oxime **17** und **18**.

	<sup>13</sup> C			<sup>1</sup> H		
	1	2, 3	4	1	4	OH
<b>17</b>	149.8	128.3, 136.4	39.2	8.24	3.31	8.08
<b>19</b> ( <i>E</i> )	149.9	128.1, 136.7	31.9	8.20	3.43	8.20
<b>19</b> ( <i>Z</i> )	149.8	128.3, 136.3	29.8	8.51	3.47	8.51

so wiesen die Wasserstoffatome der CH<sub>2</sub>-Gruppe (4) sehr ähnliche Verschiebungen auf, wobei die Signale von **19** eine Kopplung mit dem <sup>77</sup>Se-Kern (4.2 Hz *E*, 4.7 Hz *Z*) zeigten.

Die Zuordnung der NMR-Signale erfolgte mit Hilfe der Techniken DEPT-135, H,H-COSY, H,C-HSQC und H,C-HMBC. Die chemischen Verschiebungen im Bereich von 128 ppm der in den eindimensionalen <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-Spektren nicht sichtbaren quartären Kohlenstoffatome wurden dem HMBC-Spektrum entnommen, dem ebenfalls die <sup>1</sup>J(C,H)-Werte der Oxim-Kohlenstoffatome entstammen. Letztere wurden verglichen mit <sup>1</sup>J(C,H) von Benzaldehyd-oxim (Aldrich), <sup>1</sup>J(C,H) = 164.5 Hz (Lösungsmittel C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>). Zur Bestimmung der Konfigurationen der C=C-Doppelbindungen wurden NOE-Differenzspektren aufgenommen (gesättigtes Signal → verstärktes Signal) [35].

#### 4.5.7 Umsetzung von **5b** mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien unter Belichtung zum Trimethylsilyl-4,5-dimethyl-3,6-dihydro-[1,2]oxazin-2-selan (**20**)

Wie bereits oben beschrieben erfolgte bei Umsetzungen des Selenolats **5a(Li)** mit Nitrosierungsmittel und einem Dien, keine Reaktion zum Oxim oder einem Cycloadditionsprodukt.

Wurde indes das Selenolat gelöst in 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien unter Belichtung nitrosiert, konnte durch  $^{77}\text{Se}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung neben dem Di- **5c** (393.1 ppm) und Triselenid **6** (552.1, 634.4) zwei weitere Komponenten (138.7 ppm und 191.3 ppm) nachgewiesen werden.

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung ( $\text{SiO}_2$ , *n*-Pentan / Ethylacetat (95 / 5)) enthielt eine beinahe farblose Fraktion eine Substanz, die dem Cycloadditionsprodukt zu entsprechen scheint. **20** konnte trotz Chromatographie nicht in reiner Form isoliert werden. Hauptprodukt dieser Fraktion war eine bisher nicht identifizierte Verbindung mit der  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebung von 0.27 ppm, ein Endprodukt der Homolyse des Selenonitrits **5b**.

Der vermutliche Heterocyclus wurde durch NMR-Spektroskopie charakterisiert.<sup>1</sup> Die Resonanzen aller Wasserstoff- bzw. Kohlenstoffatome konnten beobachtet und zugeordnet werden. Oberhalb Tabelle 12 ist die vermutliche Struktur von Verbindung **20** (links) und ein von Ware et. al. [123] synthetisierter Heterocyclus (rechts) dargestellt. In Tabelle 12 sind einige charakteristische NMR-Verschiebungen dieser Verbindung aufgelistet. Die Resonanzen der Kohlenstoffatome der Doppelbindung wurden in dem zu erwartenden Bereich beobachtet. Die chemischen Verschiebungen der Signale von C1( Nachbarschaft zum Sauerstoff) war deutlich zu tiefem Feld verschoben, verglichen mit denen von C2 (Nachbarschaft zu Stickstoff).

---

<sup>1</sup>Die Zuordnung der NMR-Signale des Heterocyclus erfolgte mit Hilfe der Techniken DEPT-135,  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HSQC und  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMBC. Die Zuordnung der  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$ -Signale konnte wegen starker Fremdsignale nicht völlig zuverlässig erfolgen.

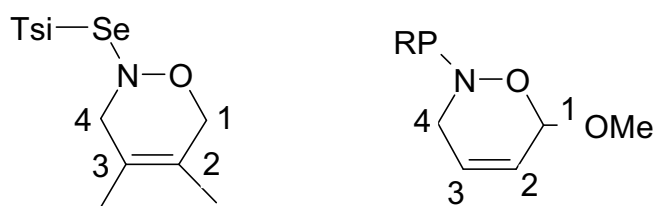


Tabelle 12: Vergleich einiger charakteristischer NMR-Verschiebungen von **20** (links) und eines 1,3-Butadien-Cycloadduktes (BC) (rechts) von Ware et al. [123]. Zuordnung der NMR-Signale (BC) erfolgte nicht von Ware et al.

	<b>20</b> (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )		BC (CDCl <sub>3</sub> )	
	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C
1	3.78	63.3	-	98.7
2		134.2		128.2
3		127.9		124.0
4	3.42	31.6	3.83, 4.91	45.3
2-CH <sub>3</sub>	1.80	16.5	-	
3-CH <sub>3</sub>	1.76	18.1	-	

## 4.6 Darstellung der Trisylhalogensulfane 21, 22 und 23

### 4.6.1 Einführung

Innerhalb der Klasse der Monohalogensulfane wurden die Chlorverbindungen hinreichend gut untersucht, während die entsprechenden Brom- und Iodverbindungen nur wenig in der Literatur beschrieben wurden [70].

Bei den Chlorsulfanen handelt es sich um hoch reaktive Substanzen mit hoher Polarität und einer geringen Stärke der S-Cl-Bindung, wodurch binäre Chlorsulfane sowohl mit Nukleophilen, als auch mit Elektrophilen zu reagieren vermögen, was zu einer breiten Anwendung, unter anderem in der organischen Synthese, führte [59].

Eine Synthesemöglichkeit von Chlorsulfanen ist unter anderen die Einführung von elementarem Schwefel in eine C-Cl-Bindung, was allerdings eine Aktivierung voraussetzt [13]. So konnte Thiophosgen bei 220 -150°C zum Chlorothiocarbonyl-Chlorsulfan umgesetzt werden [131]. Stärkeren Einsatz fanden die anorganischen Derivate des Schwefels, wie z.B.  $S_2Cl_2$ , welches unter Addition an die Doppelbindung eines Alkens reagiert. Die Umsetzung erfolgt in Anwesenheit von HF und  $SF_4$ , wobei eine Aktivierung (Ionisierung des  $S_2Cl_2$  zum  $^+SSCl$ ) angenommen wurde [106]. Eine weitere Darstellungsmöglichkeit basiert auf der Chlorolyse von Thiolen ( $RS-H \rightarrow RS-Cl$ ) mittels chlorierender Agentien, wie z. B.  $Cl_2$  oder Sulfurylchlorid - ein milderes Chlorierungsmittel - [125]. Die Chlorierung von Disulfiden mittels elementarem Chlor ist die wohl üblichste Darstellungsmethode, indessen organische Reste mit elektronenziehenden Gruppen die Chlorierung behindern. Demzufolge werden unsymmetrisch substituierte Disulfide, bei denen ein Rest mit donierenden Eigenschaften diesen Effekt ausgleicht, eingesetzt [130].

Iodsulfane sind im allgemeinen sehr instabile Verbindungen. Beispielsweise wurde  $CF_3SI$  als Zwischenstufe in einer Gasphasenreaktion beschrieben [101] und zersetzt sich bereits oberhalb von -90°C unter Bildung von elementarem  $I_2$  und dem Disulfid.



Bei  $\text{Ph}_3\text{CS-I}$  handelte es sich um eine im festen Zustand bei  $-78^\circ\text{C}$  beständige Verbindung, von welcher Minkwitz eine Einkristallstruktur erhalten konnte [48, 71]. Von Goto et al. wurde durch Oxidation eines Thiols, mit dem sterisch sehr anspruchsvollem Trm-Rest (siehe Abbildung 8, Seite 19), mit  $\text{I}_2$  eine auch bei Raumtemperatur beständige Verbindung ( $\text{RS-I}$ ) dargestellt [46].

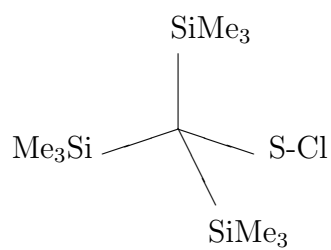
Minkwitz und Mitarbeitern [48, 71] synthetisierten die Triphenylmethylhalogensulfane von Chlor, Brom und Iod, indem das Triphenylmethylthiol mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  nach der Methode von Vorländer und Mittag [116] zum entsprechenden Chlorsulfan umgesetzt wurde. Aus diesem dann durch Umhalogenierung mit  $\text{NaBr}$  bzw.  $\text{NaI}$  die entsprechenden Verbindungen erhalten wurden.

Die Analyse der Schwingungsspektren ergab, das im Bereich oberhalb von  $700\text{ cm}^{-1}$  die Banden der Halogensulfane lagekonstant waren, während sich einige Banden unterhalb dieses Bereichs in charakteristischer Weise verschoben. So konnte gezeigt werden, daß sich die S-Halogen-Valenz- und - Deformationsschwingungen mit schwerer werdendem Halogen zu niedrigeren Wellenzahlen verschieben (Tabelle 13).

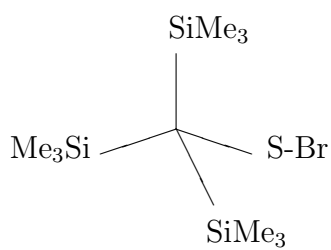
Tabelle 13: S-X Valenzschwingungsfrequenzen [ $\text{cm}^{-1}$ ] ausgewählter Verbindungen [70].

$\text{Ph}_3\text{CS-Cl}$	520	$\text{CF}_3\text{S-Cl}$	439.6
$\text{Ph}_3\text{CS-Br}$	425	$\text{CF}_3\text{S-Br}$	455
$\text{Ph}_3\text{CS-I}$	375	$\text{CF}_3\text{S-I}$	395

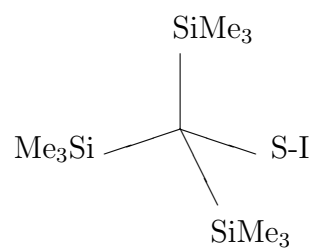
Die  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen zeigten, daß kein signifikanter Unterschied zwischen den Chemischen Verschiebungen der Signale der einzelnen Halogensulfanen zu beobachten war.



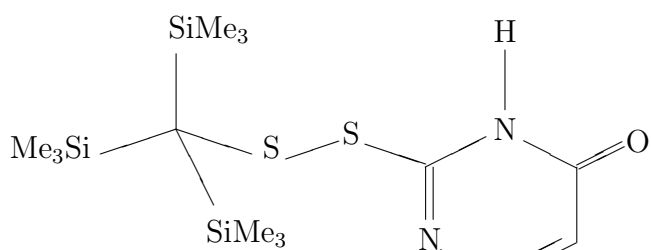
21



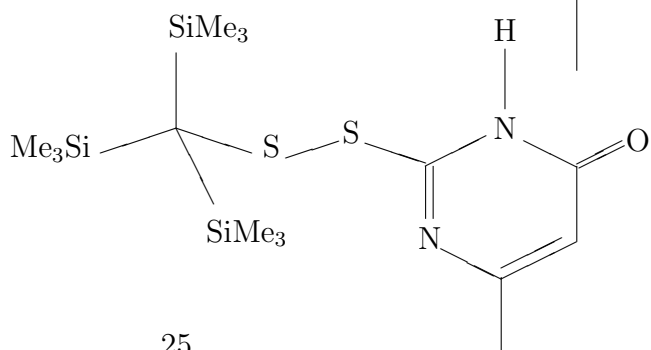
22



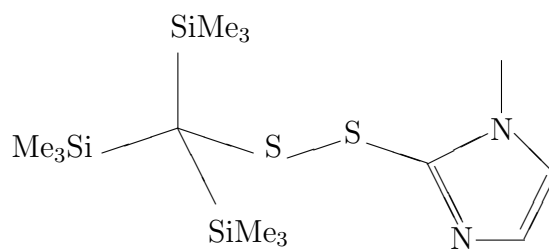
23



24



25



26

Abbildung 35: Liste der nummerierten Verbindungen

#### 4.6.2 Überblick

Die Halogensulfane **21** (Tsi-SCl), **22** (Tsi-SBr) und **23** (Tsi-SI) wurden dargestellt und IR- sowie NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Die S-Cl Schwingung von **21** wurde bei einer Wellenzahl von  $486.1\text{ cm}^{-1}$  beobachtet und befand sich damit in dem zu erwartenden Bereich (Tabelle 13). Da das Bromsulfan **22** nicht in reiner Form, sondern nur im Gemisch mit dem Chlorsulfan dargestellt und IR-spektroskopisch untersucht werden konnte, wurden zwei Banden in dem für die S-Halogen-Schwingung zu erwartenden Bereich erhalten. Diese wurden der S-Br-Schwingung  $403.1\text{ cm}^{-1}$  und der S-Cl-Schwingung  $481\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet. Damit waren auch bei diesen Verbindungen die S-Halogen-Schwingungen der schwereren Halogene bei geringerer Wellenzahl zu beobachten.

Die Schwingung von S-I konnte nicht beobachtet werden, da das Spektrum nur über einen Bereich von  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen wurde, diese Absorption aber unterhalb von  $400\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten ist. Das Thiol **1a** zeigte im Bereich der S-Halogen Schwingung keine Absorption, wohl aber bei  $2550\text{ cm}^{-1}$ , die der S-H Schwingung zugeordnet werden konnte. In den Schwingungsspektren der Halogensulfane war diese Absorption nicht mehr zu beobachten. Ausgewählte Schwingungsfrequenzen [ $\text{cm}^{-1}$ ] von **1a** (Tsi-SH), **21** (Tsi-SCl), **22** (Tsi-SBr) und **23** (Tsi-SI) sind in Tabelle 14 aufgelistet. Weiterhin konnten bei den Verbindungen der Halogensulfane und dem Thiol eine Absorption im Bereich zwischen  $1010$  und  $1024\text{ cm}^{-1}$  und für die Halogensulfane eine weitere bei  $2152\text{--}2163\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Das ist nicht durch die Molekülstrukturen dieser Verbindungen erklärbar. In diesem Bereich wären Si-O-R oder Si-O-Si Schwingungen zu erwarten. Dies deutete auf eine Oxidation des Trimetylsilylrestes hin, was aber durch NMR-spektroskopische Untersuchungen und Ergebnisse der Elementaranalyse nicht bestätigt wurde.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen der Halogensulfane **21**, **22** und **23a** sind in Tabelle 15 verzeichnet. Die Signale der quartären Kohlenstoffe konnten, mit Ausnahme von Verbindung **21**, nicht aufgelöst werden. Wie schon bei den Triphenylme-

Tabelle 14: Ausgewählte Schwingungsfrequenzen [ $\text{cm}^{-1}$ ] von **1a** (Tsi-SH), **21** (Tsi-SCl), **22** (Tsi-SBr) und **23** (Tsi-SI) und deren Zuordnung.

$\nu$	S-X	Si-C	S-C	$\delta$ CH <sub>3</sub>			$\delta_s$ CH <sub>3</sub>	$\delta_{as}$ CH <sub>3</sub>	$\delta_{as}$ S-H
<b>1a</b>	-	623	676	845	1010	-	2163	2368	2551
<b>21</b>	486.1	616	664	851	1024	1099	2160	2321	-
<b>22</b>	403	617	668	855	1012	1102	2158	2323	-
	481								
<b>23</b>	n.b.	624	659	849	1019	1100	2152	2307	-

thylhalogensulfanen [70] beschrieben, zeigten die Chemischen Verschiebungen ( $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchung) der Verbindungen **21**, **22** und **23** sehr ähnlichen Werte auf. Weiterhin wurde eine geringe Verschiebung zu hohem Feld mit schwerer werden und damit weniger polarisierenden Halogenen beobachtet. Aus der Umsetzung zum Bromsulfan konnten durch analytische Methoden als Hauptprodukte **22** und **21** zugeordnet werden.

Tabelle 15:  $^1\text{H}$ - und  $^{22}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen in  $\text{C}_6\text{D}_6$  der Halogensulfane **21**, **22** und **23a**.

	$^1\text{H}$	$^{22}\text{C}$
<b>21</b>	0.22	2.3, 25.6 (q)
<b>22</b>	0.22, 0.23	2.26, 2.27
<b>23a</b>	0.25	2.11

#### 4.6.3 Darstellung von Tris(trimethylsilyl)methyl-chlorsulfan (**21**)

In einem Experiment zur Synthese von Bis(triphenylmethyl)disulfan (**1c**) wurde von Ostrowski [89] das Thiol **1a** mit Sulfurylchlorid umgesetzt. Auf diesem Weg

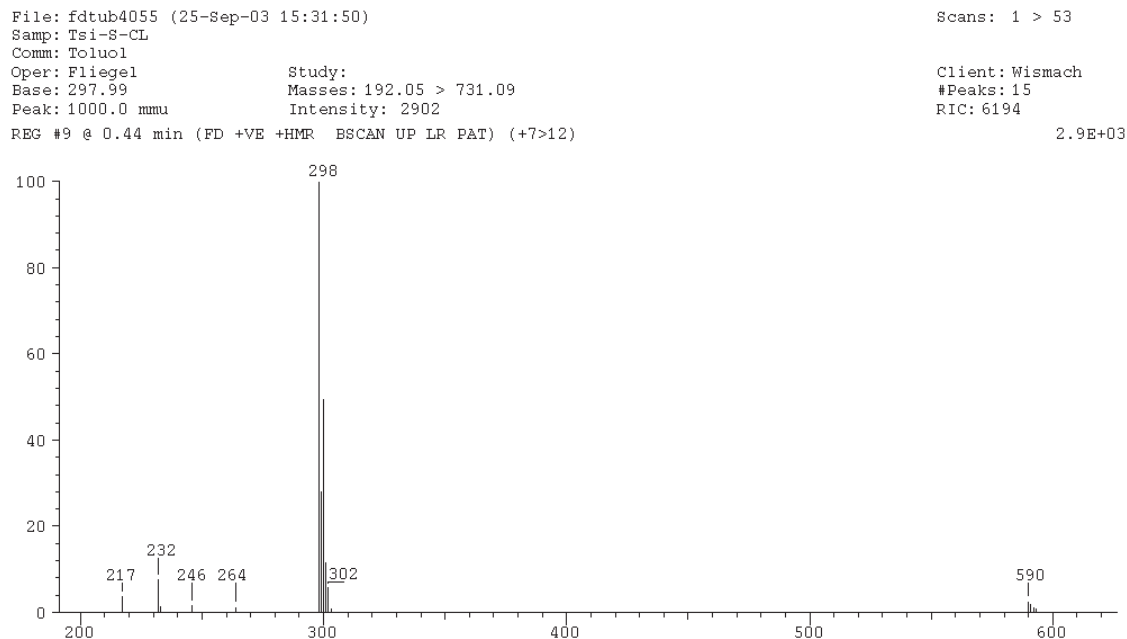
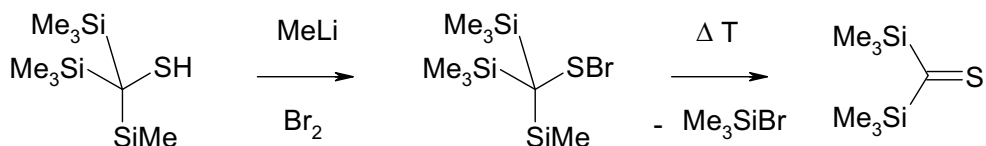
war **1c** aber nicht zugänglich. Als Produkte dieser Umsetzung wurden das Edukt TsiSH, TsiS<sub>3</sub>Tsi, TsiS<sub>4</sub>Tsi und TsiSMe identifiziert. In einem weiteren Versuch **1c** darzustellen, wurde **1a** lithiiert und anschließend mit S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt. Auch bei dieser Umsetzung wurde nur das Edukt und TsiSMe erhalten.

Umsetzung von **1a** (Tsi-SH) mit SOCl<sub>2</sub> im Verhältnis 1:1 bei 0°C lieferte die gelbe Titelverbindung. Durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, daß das Thiol vollständig verbraucht worden war. Als einzige Verunreinigung wurde das TsiH, welches schon im Edukt vorhanden war, bei einer Resonanz von 0.22 ppm beobachtet. Die Titelverbindung ließ sich über Monate unzersetzt bei 7°C aufbewahren.

Das Massenspektrum der EI-Messung zeigte hingegen, daß eine geringe Menge des Thiols in der Probe vorhanden sein mußte, da dessen Molekülion mit  $m/z = 264$  und die zugehörigen Fragmentierungen [89] beobachtet wurden. Das gewünschte Produkt **21** konnte nicht identifiziert werden. Da aber NMR-Untersuchungen und Elementaranalyse deutlich auf die Entstehung von nur gering verunreinigtem **21** hinwiesen, wurde eine weitere massenspektrometrische Methode, die Felddesorption, angewendet. Bei dieser Methode wird der in Toluol gelöste Feststoff in das Hochvakuum des Massenspektrometers eingebracht, den zahlreichen Graphitdendriten in Lösung zugeführt und in einem hohen elektrischen Feld sehr schonend ionisiert. In Abbildung 36 ist das erhaltene Massenspektrum dargestellt, aus dem hervorging, daß Verbindung **21** (Molekülion  $m/z = 298$ ) gebildet wurde und das geringe Verunreinigungen durch das Thiol **1a** und das Tetrasulfan (Tsi-S<sub>4</sub>-Tsi) vorlagen.

#### 4.6.4 Darstellung von Tris(trimethylsilyl)methyl-bromsulfan (**22**).

Erstmalig wurde **22**, als Zwischenprodukt der Thioketonsynthese (vergl. Schema 37), bei der das Thiol **1a** bei 0°C lithiiert und im Anschluß bei -78°C mit elementarem Brom umgesetzt wurde, von Ricci et. al [98] postuliert. Nach Erwärmung der Reaktionslösung zu Raumtemperatur wurde **22** aber nicht isoliert, sondern das Thioketon und Me<sub>3</sub>SiBr, welches sich in einer  $\alpha$ ,  $\beta$  Eliminierung gebildet hatte.

Abbildung 36: Massenspektrum der FD-Messung von **21**

Schema 37:

Hingegen führte die Umsetzung des Chlorsulfans **21** in Diethylether mit NaBr bei Raumtemperatur zur Bildung eines Gemisches, welches zu 35.6 % **22** (Tsi-SBr) und 40.2 % **21** (Tsi-SCl) enthält. Als Nebenprodukte wurden das Thiol **1a** (6.4 %), das Trisulfid (TsiS<sub>3</sub>Tsi) (7.6 %) und TsiH (10.2 %) identifiziert. Die Zuordnung erfolgte über die chemische Verschiebung und die Flächenintegrale der <sup>1</sup>H-NMR Signale, diese sind in Tabelle 16 dargestellt. Die Bildung des Thioketons, welches im <sup>13</sup>C-NMR in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> eine Verschiebung von 4.04 ppm für die SiMe<sub>3</sub>-Kohlenstoffatome und 267 ppm für das Keto-Kohlenstoffatom aufweisen sollte [98], wurde nicht beobachtet.

Tabelle 16: Zuordnung der  $^1\text{H}$ -NMR Signale der  $\text{SiCH}_3$  Protonen zu den Produkten der Umsetzung zu **22**.

	$^1\text{H}$ -NMR [ $\delta$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )]	Anteil [%]
TsiH	0.22	6.4
TsiSH	0.17	10.2
TsiSCl	0.22	40.2
TsiSBr	0.23	35.6
TsiS <sub>3</sub> Tsi	0.33	7.6

Entsprechend dieser Produktzuordnung durch die  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchung wurde das Ergebnis der Elementaranalyse ausgewertet: **EA** : *Produktgemisch* ( $M_{(\text{TsiSBr})} = 343\text{g/mol}$ ;  $M_{(\text{TsiSCl})} = 298\text{g/mol}$ ): C 37.57 (ber. 39.69), H 8.41 (ber. 8.18), S 9.88 (ber. 10.53), Br 7.88 (ber. 8.30), Cl 4.36 (ber. 4.72).

#### 4.6.5 Darstellung von Tris(trimethylsilyl)methyl-iodsulfan (**23**)

Umsetzung des Thiols **1a** in THF bei Raumtemperatur mit elementarem Iod führte in sehr guter Ausbeute (85 %) zur Titelverbindung, einer violetten Substanz, die nach säulenchromatographischer Reinigung über Monate bei 7°C aufbewahrt werden konnte.

Von Ostrowski [89] waren bereits vor einiger Zeit verschiedene Versuche unternommen worden, um das Thiol **1a** mit elementarem Iod zum Disulfid **1c** zu oxidieren. In Gegenwart von  $\text{Et}_3\text{N}$  bildete sich aber anscheinend weder das Disulfid **1c** noch das Iodsulfan **23**. Es konnten lediglich das Edukt **1a** und das Bis(trimethylsilyl)methyl(trimethylsilyl)sulfan als Hauptprodukte identifiziert werden. Bei einer weiteren Umsetzung in Anwesenheit von MeONa wurden das Tetrasulfan ( $\text{TsiS}_4\text{Tsi}$ ) sowie das Trisulfan ( $\text{TsiS}_3\text{Tsi}$ ) als Hauptprodukte erzeugt. Weiterhin bildeten sich einige weitere Verbindungen in geringer Konzentration, von denen eine

Substanz eine Chemische Verschiebung von 0.26 ppm im  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) aufwies und damit der von **23** entsprechen könnte.

Von du Mont und Mitarbeitern [29, 32] wurden das stabile Aryl- (2,4,6- $t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SeI}$ ) und Alkyliodselen (Tsi-Se-I) **27** synthetisiert, Verbindungen mit kovalenter Bindung zwischen Iod und Selen. Diese Iodselane wurden durch Umsetzung der entsprechenden Diselenide mit elementarem Iod erhalten. Das Diphenyldiselenid hingegen bildet auf Grund des geringeren Sperrigkeit des organischen Restes mit Iod in Lösung bevorzugt einen Charge-Transfer-Komplex. Die Begünstigung der Dismutation durch sperrige Substitution wurde auf die intramolekulare sterische Abstoßung und die damit einher gehende Schwächung der Selen-Selen-Bindung zurückgeführt.

Kristallisation von **23** aus *n*-Pentan lieferte Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 47, Seite 105).

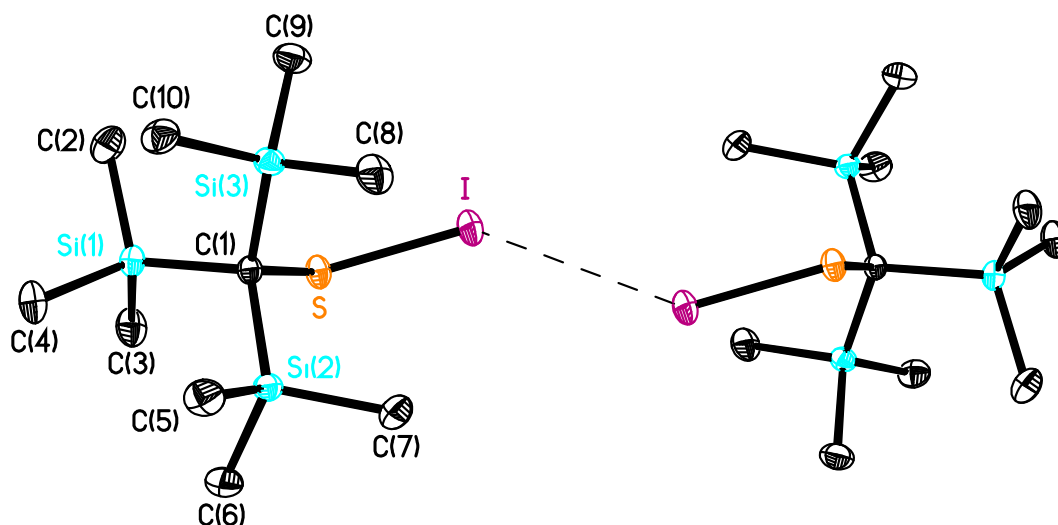


Abbildung 38: Festkörperstruktur von **23** mit ausgewählten Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] I-S 2.4160(3), S-C(1) 1.8325(10), I-I' 3.8209(0.0002) und Winkeln [ $^\circ$ ] C(1)-S-I 121.81(3), S-I-I' 226.39(0.01), S-I-I'-S' 180.00.

Das Iodsulfan **23** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{n}$  mit vier Formeleinheiten pro Zelle. Der zentrale Kohlenstoff C(1) ist nahezu tetraedrisch um-



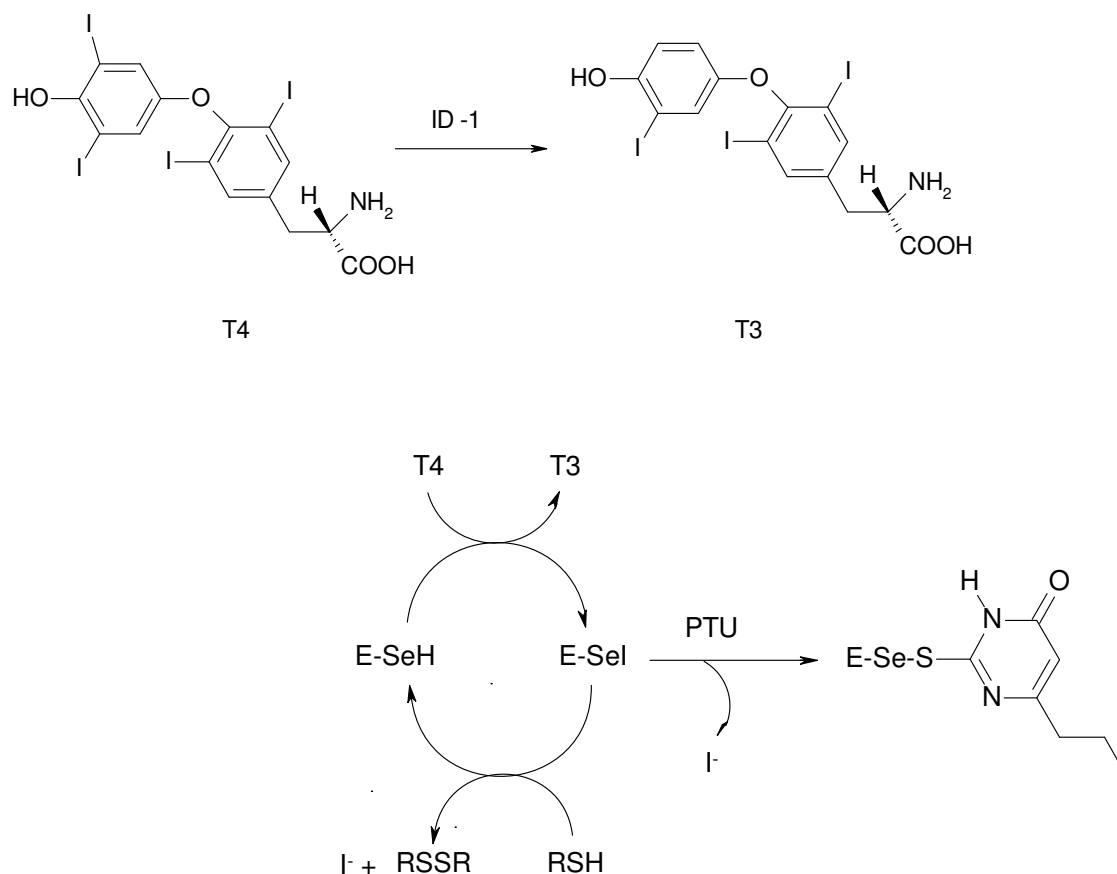
geben, wobei die C-Si-C-Bindungswinkel mit Werten zwischen  $110$  und  $111^\circ$  als gleich anzusehen sind. Der S-I-Bindungsabstand ist, verglichen mit dem des  $\text{Ph}_3\text{CSI}$  ( $2.406(4)$  Å [71]) und dem des  $\text{TrmSI}$  ( $2.386(2)$  Å [46]), mit  $2.4160(3)$  Å etwas länger und wenig größer als die Summe der Kovalenzradien von Schwefel ( $1.04$  Å) und Iod ( $1.33$  Å) mit  $2.37$  Å [92]. Wie auch bei  $\text{Ph}_3\text{CSI}$  ( $321.0$  Å) werden bei **23** ( $382.1$  Å) zwischen den I-Atomen zweier Moleküle intermolekulare Wechselwirkungen festgestellt. Hingegen bildeten sich zwischen den  $\text{TrmSI}$ -Molekülen keine I-I-Kontakte aus, was auf den sehr hohen sterischen Anspruch des organischen Restes zurückzuführen sein könnte [46].

#### 4.7 Umsetzungen des Iodsulfans **23** mit zyklischen Harnstoffderivaten

Es wurde vor einiger Zeit angenommen, daß Iodsulfane eine Rolle als Intermediate in der Schilddrüse von Säugetieren spielen [40, 23, 39]. Die Beteiligung von ID-1 (Typ-1-Iodothyronin-Deiodinase) ist schon lange bekannt. Früher wurde eine Cystein-Thiolgruppe als Vorstufe eines Iodsulfans angesehen. Durch neuere Untersuchungen [30] wurde geklärt, daß die ID-1 zu den Selenoenzymen zählt und eine Selenolgruppe (E-SeH) in Form eines Selenocystein-Restes beinhaltet. Dieses Enzym wirkt unter anderem in der Schilddrüse und fungiert dort als Deiodierungsmittel des Prohormons Thyroxin ( $\text{T}_4$ ) (Schema 39) zum Iodthyronin ( $\text{T}_3$ ) unter Freisetzung eines Iodid-Anions.

Dabei ist davon auszugehen, daß das Selenocystein über das Selenol mit  $\text{T}_4$  ein Iodselan als Intermediat bildet, welches in einem bisher ungeklärten Schritt Iodid freisetzt und die Selenol-Einheit regeneriert, wobei die Beteiligung eines cytoplasmatischen Cofaktors, evtl. Glutathion (GSH), angenommen wird.

In der Therapie schwerer Fälle von Schilddrüsenüberfunktion werden Thyreostatika, wie z.B. 6-*n*-Propyl-2-thiouracil (PTU), eingesetzt. Es wird angenommen, daß das PTU mit dem enzymatischen Iodselan ein stabiles Selenenylsulfid bildet, so daß



Schema 39: Möglicher Mechanismus der Deiodierung des Prohormons Thyroxin (T4) durch das Protein ID-1 zum Schilddrüsenhormon 3,5,3'-Triiodothyronin (T3). Die Inhibierung des Proteins durch PTU kann durch die Bildung eines stabilen Selenenylsulfids erklärt werden.

das Enzym inaktiviert wird und nicht weiter durch das Thiol (GSH) zum Selenol regeneriert werden kann.

Von Mugesh [30] wurden erstmals Modellreaktionen an Iodselanen mit PTU durchgeführt und beschrieben. Es war bekannt, daß einfache Areniodidselane (PhSeI) in Lösung zu den Diseleniden und elementarem I<sub>2</sub> dismutieren, oder, wie z.B. TipSeI, in einem Gleichgewicht mit dem Diselenid und I<sub>2</sub> vorliegen [28, 31, 29]. Dieses wurde durch den geringen Unterschied der Elektronegativitäten von Se und I und dem

daraus resultierenden fehlenden ionischen Anteil an der Resonanz von kovalenten Se-I-Bindungen erklärt [57]. Entsprechend wurden bei den Umsetzungen dieser Iodselane mit PTU bzw. 6-Methyl-2-thiouracil (MTU) in Gegenwart von Et<sub>3</sub>N nicht die Selenenylsulfide, sondern die Produkte der Dismutation erhalten [30]. Stabilisierte binäre Iodselane, wie **28** (durch thermodynamisch ungünstige Bildung des Diselenids) [32] oder **29** (durch interne Chelatisierung) [75], eröffneten nun erstmals die Gelegenheit, Reaktionen mit zyklischen Thioharnstoffderivaten zu untersuchen. Umsetzungen der stabilisierten Iodselane mit PTU bzw. MTU in Gegenwart von Et<sub>3</sub>N führten in schnellen Reaktionen zu den Selenenylsulfiden, ebenso die Reaktion von **5d** mit Methimazol (MMI). Bei diesen Reaktionen spielte das Wasserstoffatom an N1 von PTU und MTU eine wichtige Rolle, - Substitution an dieser Position durch eine Methylgruppe führte zu Inaktivierung der Substanzen [82], entsprechend fand bei der Umsetzung mit MMI eine Deprotonierung am N3-Atom statt.

#### 4.7.1 Darstellung der Disulfide **24**, **25** und **26**.

Aus den Umsetzungen des Iodsulfans **23** mit jeweils einem der Thioharnstoffderivate in Anwesenheit von Et<sub>3</sub>N reagierten PTU und MTU innerhalb von 30 min, MMI innerhalb von 1h zu den gelblichen Disulfiden **24**, **25** und **26**. Nach Abtrennung des Et<sub>3</sub>N·HI konnten die Verbindungen säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, *n*-Pentan / Ethylacetat 2 / 1) gereinigt werden.

Kristallisation aus *n*-Pentan lieferte Einkristalle aller drei Verbindungen, die durch Festkörperstrukturanalyse charakterisiert werden konnten. Die Strukturen sind in den Abbildungen 40, 42 und 44 dargestellt.

Aus den Strukturbestimmungen wurde ersichtlich, daß die S1-Atome durch den Tsi-Rest deutlich abgeschirmt werden. Die Thiouracilreste von **24** und **25** lagen in der Ketoform vor, das MMI-Derivat bildete nach Deprotonierung an N2 eine C=N-Doppelbindung aus.

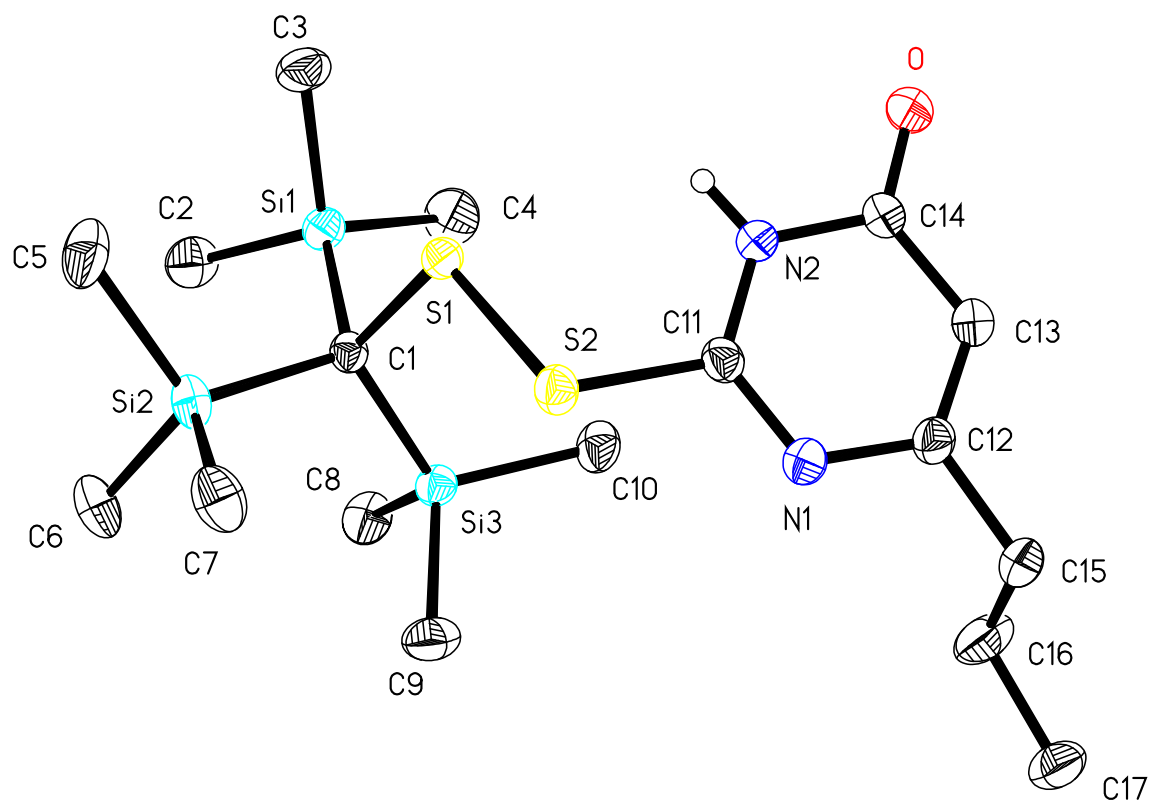
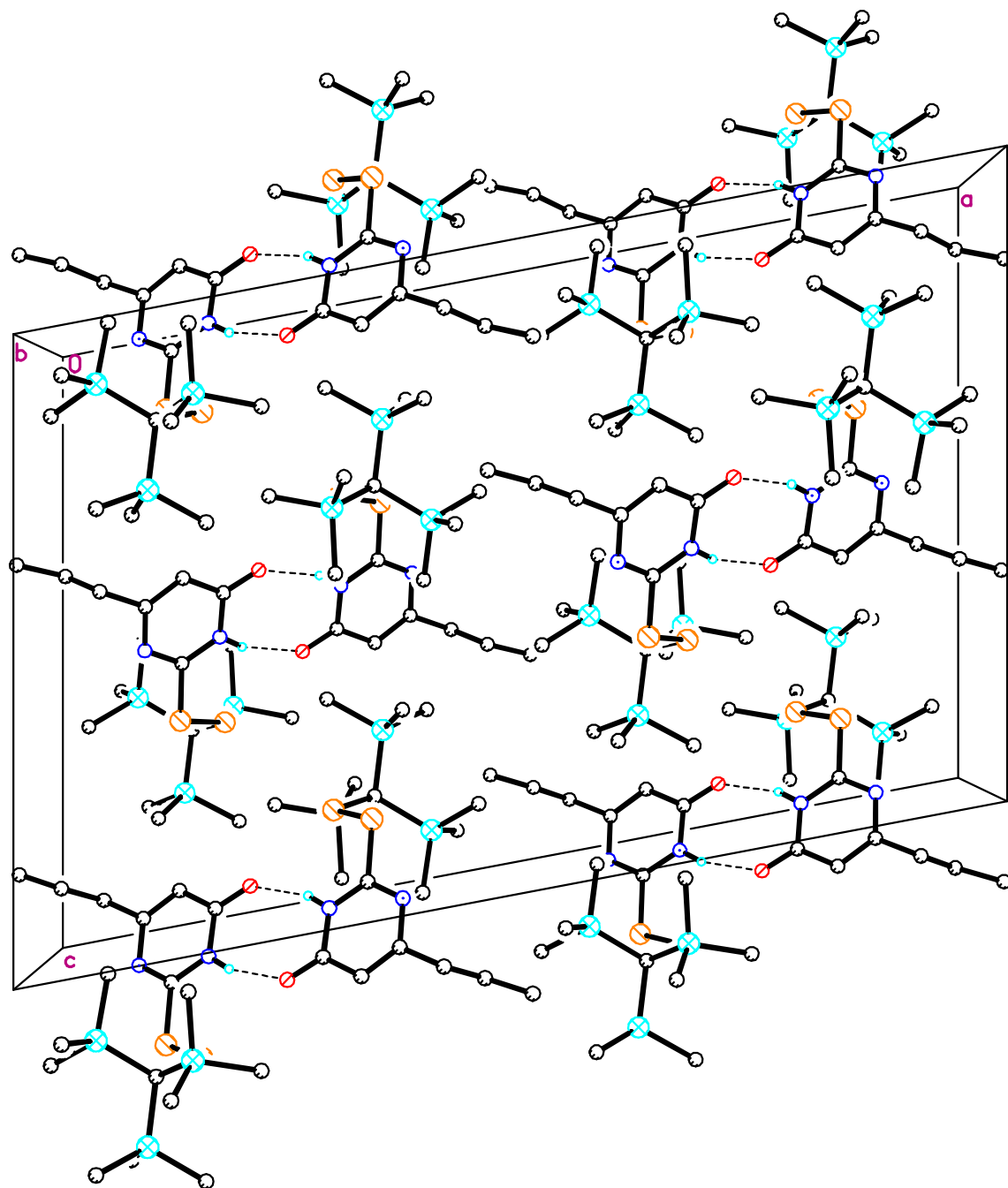


Abbildung 40: Röntgenstruktur von **24**. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 17, Seite 100 dargestellt.

Die S-S-Bindungsabstände lagen im Bereich einer Einfachbindung, der Torsionswinkel (C-S-S-C) nahm mit zunehmender Kettenlänge des Alkyl-Substituenten des Thiouracilrestes zu. Aus den Packungsbildern 41 und 43 wurde deutlich, daß die Moleküle über Wasserstoffbrücken Dimere bilden, mit H-O-Abständen von 2.066(16) Å und N-H-O-Winkel von 162.9(23)° (**24**), 1.888(19) Å und 172.8(18)° (**25**) .

Zur weiteren Charakterisierung wurden NMR-Untersuchungen durchgeführt. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der  $\text{SiMe}_3$ -Protonen des PTU- und MTU-Derivates lagen in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei einer Chemischen Verschiebung von 0.19 bzw. 0.28 ppm, für das MMI-Derivat in  $\text{CDCl}_3$  bei 0.06 ppm. Die Flächenintegrale dieser Signale entsprachen 27 Wasserstoffatomen. Die Resonanz des Wasserstoffatoms an N(2) wurde bei einer Chemischen Verschiebung von 6.01 ppm als Singulett (PTU-Derivat) und 7.05 ppm als Dublett

Abbildung 41: Packungsbild von **24**.

mit einer  $^3J$  (H,H)-Kopplungskonstante von 1 Hz (MTU-Derivat) beobachtet. Das Signal des Kohlenstoffatoms C(23) der Keto-Gruppe zeigte eine Verschiebung von 226.3 ppm (**24**), im Falle der Verbindung **25** konnten die quartären Kohlenstoffatome

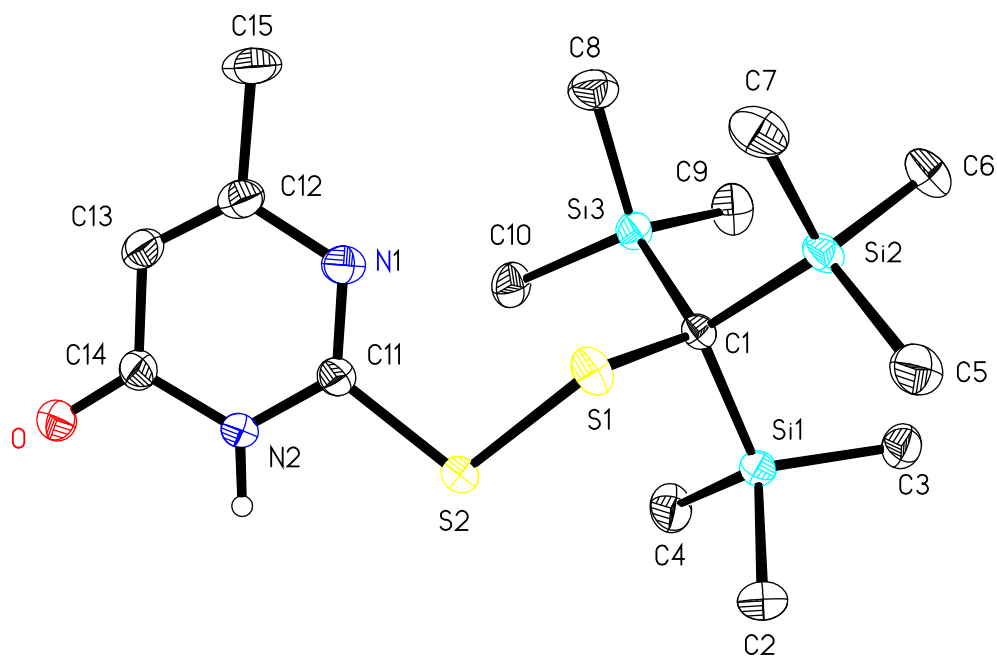


Abbildung 42: Festkörperstruktur von **25**. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 17, Seite 100 dargestellt.

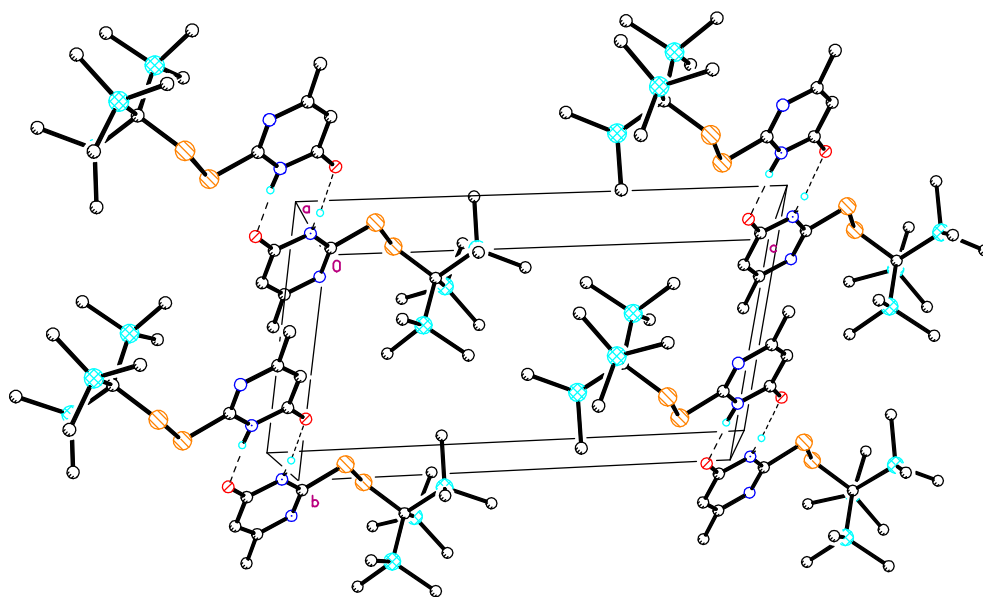


Abbildung 43: Packungsbild von **25**.

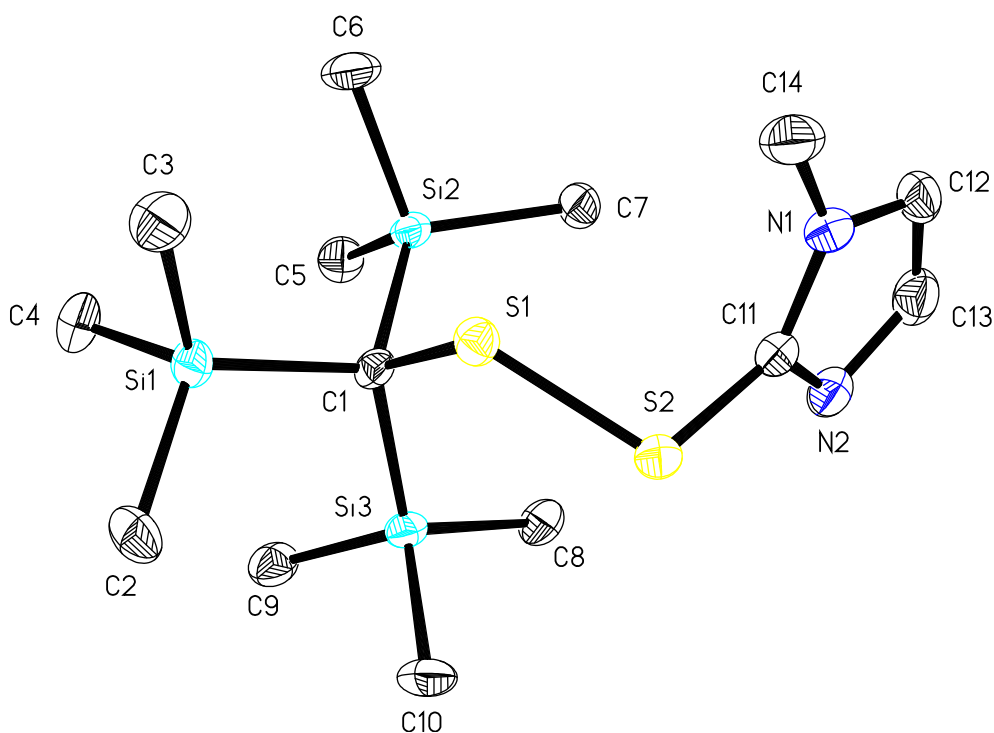


Abbildung 44: Festkörperstruktur von **26**. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 17, Seite 100 dargestellt.

im  $^{13}\text{C}$ -NMR nicht beobachtet werden. Das Signal des C(11)-Atoms der Einheit N-C(S)-N des Thiouracilrestes wurde bei einer Verschiebung von 168.7 (PTU-Derivat in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) und 231.1 ppm (MMI-Derivat,  $\text{CDCl}_3$ ) beobachtet.

Die Massenspektren der EI-Experimente der Disulfide zeigten übereinstimmend ein vergleichbares Muster der Fragmentierung. Es konnten in allen Fällen die Molekülionenpeaks beobachtet werden. Die Folgefragmentierungen, unter Verlust von Methyl- bzw.  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen entsprachen denen der Massenspektren des Thiols ( $\text{TsiSH}$ ) [89] und der Di- und Triselenide ( $\text{TsiSe}_n\text{Tsi}$ ) [117].

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] von **24**, **25** und **26**.

	<b>24</b>	<b>25</b>	<b>26</b>
S-S	2.0492(4)	2.0369(5)	2.0582(16)
C=N	1.2998(23)	1.2924(18)	1.303(6)
C-N	1.3554(23)	1.3551(17)	1.370(6)
C=O	1.2359(22)	1.2390(17)	
N(2)-C(23)	1.3948(23)	1.3877(18)	
C(1)-S(1)-S(2)	108.62(3)	111.37(5)	121.73(23)
S(1)-S(2)-C(11)	105.49(4)	103.06(5)	107.48(16)
C-S-S-C	111.2	-107.9	90.3

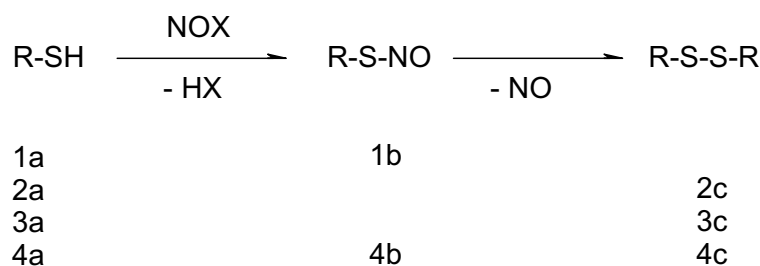


## 4.8 Zusammenfassung

Es war nach einer Möglichkeit gesucht worden möglichst langlebige S-Nitrosothiole zu synthetisieren, um das Konzept der S- auf die Se-Nitrosierung übertragen zu können und damit möglichst stabile Se-Nitrososelenole, eine bisher unbekannte Substanzklasse, darzustellen.

### I Nitrosierung von Thiolen

Dazu wurden die Thiole Pentafluorphenylthiol (**2a**) (stark elektronenziehender organischer Rest) und *o*-Carboranylthiol (**4a**) (geringer sterischer Anspruch, elektronenziehende Eigenschaften des Substituenten) ausgewählt. Zwei weitere Thiole, deren Substituenten sich schon bei der Stabilisierung von normalerweise unbeständigen binären Selen-Iod-Verbindungen bewährt hatten, *o*-Oxazolinyphenylthiol (**3a**) mit der Fähigkeit zur internen Koordination und Tris-(trimethylsilyl)methylthiol (**1a**) mit sterisch sehr anspruchsvollem Substituenten, wurden ebenfalls gewählt. In Schema 45 sind die jeweiligen Umsetzungen und deren Produkte dargestellt.



Schema 45: Aufstellung der aus den Nitrosierungsexperimenten isolierten Produkte

Es stellte sich heraus, daß der elektronenziehende Rest von **2a** keinen Beitrag zur Stabilisierung des S-Nitrosothiols leisten konnte und lediglich die Endprodukte der Homolyse, molekulares NO und das Disulfid **2b**, bei Temperaturen wenig oberhalb -50°C, gebildet wurden. Ein wenig stabileres S-Nitrosothiol wurde durch die Nitrosierung von **4a** erhalten, welches aber ebenfalls nicht isoliert werden konnte.

Die Umsetzung von **3a** mit *t*Butylnitrit bei -20°C führte zu **3b** welches durch NMR-Untersuchungen der isolierten Substanz, sowie IR- und UV-Messungen der Reaktionslösung identifiziert wurde. Bei Raumtemperatur zerfiel diese Verbindung aber ebenfalls zu NO und dem Disulfid.

Das stabilste S-Nitrosothiol **1b** wurde durch Nitrosierung des Thiols mit dem extrem sperrigen Tris(trimethylsilyl)methyl-Rest erhalten. **1b** konnte durch Umsetzung mit verschiedenen Nitrosierungsmitteln bei Raumtemperatur in Form eines grünen Feststoffes isoliert werden und war bei Kühlung über Monate haltbar. Bei einer entsprechenden Umsetzungen bei -78°C reagierte das Thiol **nicht** mit dem Nitrosierungsmittel. Homolyse von **1b** führte zur Bildung von molekularem NO. Die Bildung des Disulfids **1c** konnte erwartungsgemäß nicht beobachtet werden, da auf Grund des sterisch sehr anspruchsvollen Restes das Disulfid in eine antiperiplanare Konformation gezwungen wird, die mit einer thermodynamischen Aktivierung der S-S-Bindung einhergeht [90].

## II Nitrosierung von Selenolen und Selenolaten

Entsprechend wurden für die Umsetzungen der Selenole bzw. Selenolate mit Nitrosierungsreagenzien nun **5a(H)** und **5a(Li)** (mit dem sterisch sehr anspruchsvollen Tris(trimethylsilyl)methyl-Rest), **9a** (*o*-Oxazolinyphenyl-Rest, interne Chelatisierung), sowie **10a** (2,4,6-Tri(tertbutylphenyl)selenolat) und **11a** (2,4,6-Tri(isopropylphenyl)selenolat) ausgewählt.

Direkt nach Zugabe des Nitrosierungsmittels bei -78° wurde eine sofortige tiefrote Einfärbung der Reaktionslösungen beobachtet. Nitrosierung von **5a(H)** und **5a(Li)** führte zu einem bei -78°C recht haltbaren tiefroten Produkt, IR-spektroskopisch ließ sich daran neben der zu erwartenden NO-Absorption bei 1459 cm<sup>-1</sup> eine weitere Bande bei 1621 cm<sup>-1</sup> beobachten. Bei Temperaturen oberhalb von -78°C trat allmähliche Zersetzung des Reaktionsproduktes unter NO-Abspaltung ein, was sich massenspektrometrisch (statische headspace-MS) nachweisen ließ. Als Endprodukte der Homolyse des Se-Nitrososelenols **5b** wurden das Diselenid **5c** und das Triselenid

**6** als Hauptprodukte identifiziert.

An den NO entwickelnden Lösungen ließen sich keine  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Signale beobachten, die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale erschienen stark verbreitert. In einer Tieftemperatur  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Untersuchung waren bei der Umsetzung von **9a** mit  $t$ -Butylnitrit ebenfalls keine Signale ersichtlich. Dies wies auf die Präsenz radikalischer Spezies hin. Zur Überprüfung wurden die Selenole bzw. Selenolate **5a(H)**, **5a(Li)**, **9a** und **10a** mit  $t$ -Butylnitrit versetzt und die Reaktionslösungen im ESR-Spektrometer vermessen.

Die ESR-Messung der durch Nitrosierung von **5a(H)** erhaltenen Lösungen wies ein intensives ESR-Signal auf, dessen Aufspaltungsmuster sich annähernd simulieren lies, wenn die Spezies **7** mit einem radikalischen Selenzentrum, welches mit zwei äquivalenten Stickstoffkernen koppelt, zugrunde gelegt wurde.

Abgelöst wurde diese kurzlebige radikalische Spezies von einer anderen, viel langlebigeren. Deren ESR-Signal wurde einem Dialkylnitroxid ( $\text{R}_2\text{NO}$ ), mit bis jetzt nicht bekanntem organischem Rest (R), zugeordnet. Dieses Dialkylnitroxid konnte auch bei den ESR-Untersuchungen der Nitrosierungen von **9a** und **10a** beobachtet werden. Die entsprechend erhaltene Reaktionslösung der Nitrosierung von **11a**, ebenso wie die Reaktionslösung der Nitrosierung des Thiols **1a** waren, direkt nach Umsetzung mit dem Nitrosierungsmittel, ESR-silent.

In einem Konkurrenzexperiment, bei dem zu einem Gemisch aus **1a** und **5c** bei Raumtemperatur  $t$ -Butylnitrit gegeben wurde, wurden, wie auch bei der Umsetzung des Selenols **5a(H)** mit einem Nitrosierungsmittel, im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum keine Signale beobachtet. Als Endprodukte dieser Umsetzung wurde auch hier das Diselenid **5c** und kleine Mengen des Triselenids **6** nachgewiesen. Das anschließende Kontrollexperiment konnte weiterhin aufzeigen, daß in einer Lösung aus **5c** und  $t$ -Butylnitrit keine Umsetzung auftrat.

Die oben beschriebenen Nitrosierungsexperimente belegten, daß insbesondere das Trisylselenol **5a(H)** von  $t$ -Butylnitrit sehr viel schneller nitrosiert wurde als das entsprechende Thiol **1a**. Die gebildeten kurzlebigen Se-Nitrososelenole setzten unter

radikalischem Zerfall sehr viel rascher NO frei als die entsprechenden Schwefelverbindungen

### III Abfangreaktionen

Da das Se-Nitrososelenols **5b** nicht isolierbar war, wurde nach einer Möglichkeit zur Derivatisierung zu einem stabilen Produkt gesucht.

Eine geeignete Möglichkeit wurde in der Umsetzung des stabilen S-Nitrosothiols **1b** mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien bzw. Vinylpyridin gefunden. Als Produkte einer selektiven 1,4-Addition wurden die S-Oxime **17** und **18** in guten Ausbeuten erhalten (Abbildung 46).

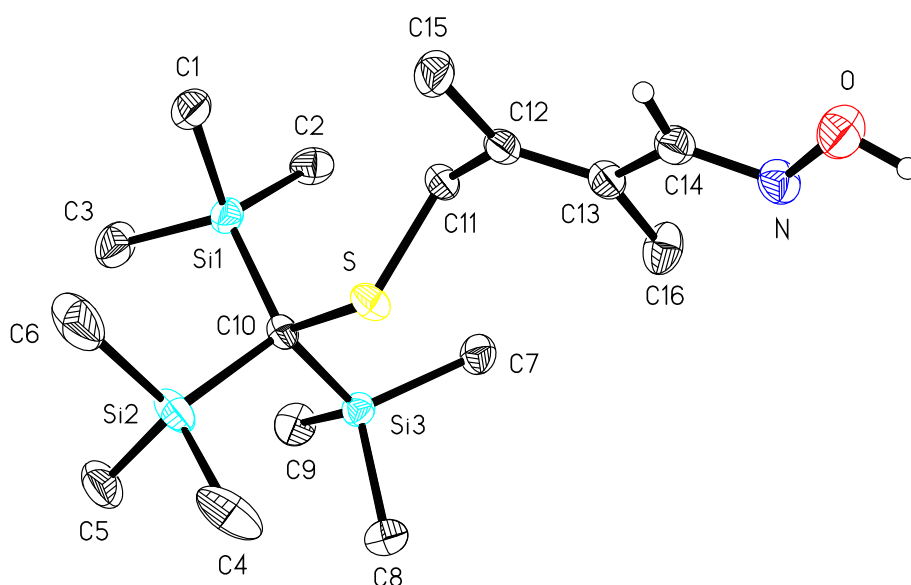


Abbildung 46: Festkörperstruktur des S-Oxims **17**.

Durch Zugabe von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien zu der **5b** enthaltenden Lösung konnten geringe Mengen des Se-Oxims **19** isoliert werden. Anders als **17**, welches lediglich in der E-Konformation gebildet wurde, wurde **19** als Isomerengemisch (E/Z bezüglich der CC-Doppelbindung) im Verhältnis von ca. 1:1 erhalten.

#### IV Ein stabiles Iodsulfan

Durch Umsetzung des Thiols **1a** mit elementarem Iod konnte das binäre Iodsulfan **23** dargestellt werden. Die Substanz konnte über Monate unzersetzt bei 7°C aufbewahrt werden. Weiterhin wurden die entsprechenden Halogensulfane, (**9a**) durch Umsetzung des Thiols **1a** mit Thionylchlorid und (**22**) durch Umhalogenierung mit NaBr dargestellt. Das Bromsulfan konnte allerdings nur in einem Gemischt mit dem Chlorsulfan erhalten werden.

Von Verbindung **23** wurden Einkristalle erhalten, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Zwischen den I-Atomen zweier Moleküle konnte intermolekulare Wechselwirkungen mit I-I-Abständen von 3.82 Å festgestellt werden.

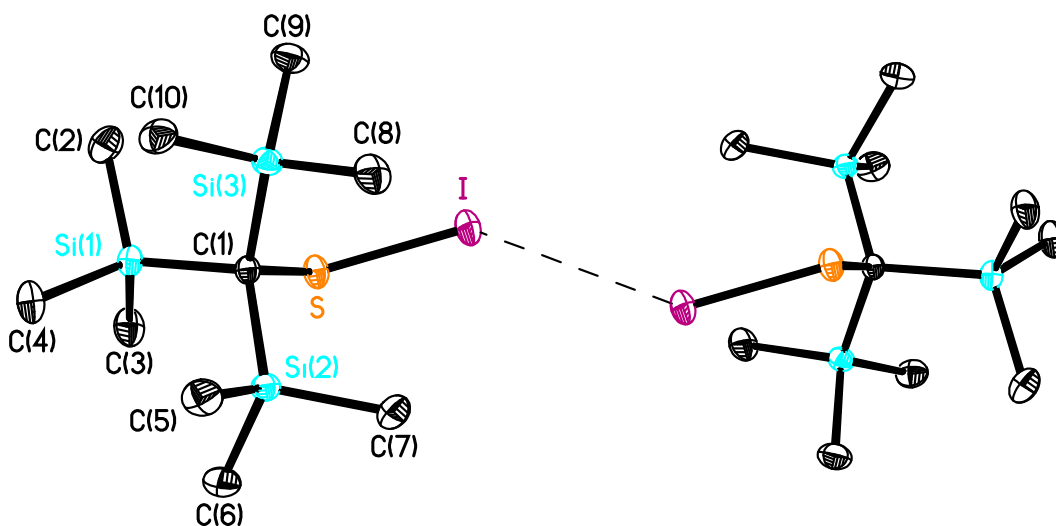


Abbildung 47: Molekülstruktur von **23**.

Aus den Umsetzungen des Iodsulfans **21** mit jeweils einem Thioharnstoffderivat in Anwesenheit von Et<sub>3</sub>N reagierten PTU und MTU innerhalb von 30 min, MMI innerhalb von 1h zu den gelblichen Disulfiden **24**, **25** und **26**. Kristallisation aus *n*-Pentan lieferte für alle drei Verbindungen Einkristalle, die durch Strukturanalyse charakterisiert werden konnten. Die Strukturen sind in den Abbildungen 40, 42 und 44, Seite 96, 98 und 99 dargestellt.



## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeines

#### 5.1.1 Arbeitstechniken

Die im Folgenden beschriebenen Experimente wurden unter Ausschluß von Luft-sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt (Schlenk- Technik). Die Glasapparaturen wurden im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und im Anschluß mit Inertgas befüllt. Als Inertgas wurde nachgereinigter Stickstoff verwendet (BTS-Katalysator, BASF AG Ludwigshafen,  $T = 100^{\circ}\text{C}$ ; Sicapent<sup>©</sup> mit Indikator , E. Merck, Darmstadt).

#### 5.1.2 Meßgeräte und -methoden

##### *Elementaranalyse*

Die Elementaranalysen wurden im Analysenlabor des Instituts für Pharmazeuti-sche Chemie, oder im Analysenlabor des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig angefertigt. Als Geräte wurden Gaschromatographen der Firmen Carlo Erba oder Elementar (Vario EL) eingesetzt.

##### *Massenspektrometrie*

Die massenspektroskopischen Untersuchungen wurden mit dem Gerät MAT 8430 der Firma Finnigan durchgeführt. Die Elektronenstoßionisation (EI-MS) erfolgte mit ei-ner Energie von 70 eV. Die Signalintensitäten sind relativ zum Basispeak (100%) angegeben. Für Verbindungen und Fragmente, die sich aus mehrisotopigen Elemen-ten zusammensetzten, wurden komplexe Isotopenmuster erhalten. Als Massenzahl ( $m/z$ ) wurden in diesen Fällen der Peak mit der größten Intensität angegeben.

Die Messungen des dynamischen Headspace wurden am Wilhelm-Klauditz-Instiut der Fraunhofergesellschaft in Braunschweig an einem gekoppelten GC / MS der Firma HP (5890, GC; 5972 MS) durchgeführt.

### *NMR-Spektroskopie*

Die NMR- Spektren wurden im NMR-Labor der Chemischen Institute und am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig aufgenommen. Es wurde entweder ein AC-200-Spektrometer ( $^1\text{H}$ : 200.1 MHz;  $^{13}\text{C}$ : 50.3 MHz;  $^{29}\text{Si}$ : 39.8 MHz;  $^{77}\text{Se}$ : 38.2 MHz;) oder ein AM-400 Spektrometer ( $^1\text{H}$ : 400.1 MHz;  $^{13}\text{C}$ : 100.6 MHz (Bor und Fluor) der Firma Bruker verwendet. Falls nicht anders angegeben, wurden die NMR-Spektren auf dem AC-200 vermessen. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren dienten die Restprotonensignale der deuterierten Lösungsmittel, in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren die Signale des Lösungsmittels als interner Standard, der auf Tetramethylsilan (TMS) umgerechnet wurde. Für alle weiteren Heterokern-NMR-Spektren wurde ein externer Standard verwendet ( $^{29}\text{Si}$ :  $\text{Me}_4\text{Si}$ ;  $^{77}\text{Se}$ :  $\text{Me}_2\text{Se}$ ;  $^{125}\text{Te}$ :  $\text{Me}_2\text{Te}$ ). Die Heterokern-NMR-Spektren wurden standardmäßig  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppelt aufgenommen.

Die Chemischen Verschiebungen ( $\delta$ ) sind in parts per million (ppm) angegeben, wobei Verschiebungen zu hohem Feld ein negatives, Verschiebungen zu tiefem Feld ein positives Vorzeichen besitzen. Für Kopplungskonstanten sind nur die Beträge in Hertz (Hz) angegeben.

Alle Messungen wurden, wenn nicht anders beschrieben, bei etwa 20 °C durchgeführt. Die Zuordnung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Signale der Oxime wurde durch Aufnahme von HMQC-NMR-Spektren gesichert.

### *Molekülstrukturanalysen*

Die Bestimmung der Molekülstrukturanalysen wurden am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt. Die Einkristalle der Verbindungen wurden in einem inerten Öl auf einem Glasfaden montiert und in den Kaltgasstrom des Dreikreis-Flächendetektorsystems Bruker SMART 1000 CCD eingebracht. Die Messungen erfolgten durch  $\omega$ - und  $\Phi$ -scans mit monochromatisierter  $\text{MoK}\alpha$  Strahlung bei -140 °C.

Die Strukturen wurden durch Direkte Methoden gelöst und anisotrop gegen  $F^2$  verfeinert [100]. Wasserstoffatome an Heteroatomen wurden frei gefunden. Wasserstoff-



fatome der Methylgruppen wurden im Normalfall als starre Einheiten, alle anderen nach dem Riding-Modell gesetzt.

#### *ESR-Spektroskopie*

Die ESR-Spektren wurden im Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der TU-Braunschweig mit einem Bruker EMX Spektrometer aufgenommen. Dabei wurde mit konstanter Wellenlänge im X-Band ( $\nu = 9 - 10\text{GHz}$ ,  $\lambda \approx 3\text{ cm}$ ) eingestrahlt.

#### *UV-VIS-Spektroskopie*

Die UV-VIS-Spektren wurden mit einem Gerät der Firma Hewlet Packard (HP 8452) aufgenommen. Alle Messungen wurden in herkömmlichen Quarzküvetten durchgeführt.

#### *IR-Spektroskopie*

Die FT-IR-Spektren wurden mit einem Spektrometer des Typs Biorad 165 aufgenommen. Der gescannte Bereich lag zwischen 4000 und 400 Wellenzahlen. Die Festsubstanzproben wurden mit KBr zum Preßling verarbeitet. Die Spektren der in Lösungsmittel gelösten Proben wurden in KBr-Küvetten aufgenommen und das jeweilige Lösungsmittelspektrum davon subtrahiert.

#### *Schmelzpunktbestimmung*

Die Schmelzpunkte der Feststoffe wurden mit dem Schmelzpunktbestimmungsgerät Büchi 535 in Schmelzpunktkapillaren bestimmt und nicht korrigiert.

#### *Belichtung*

Bei der Photoreaktion wurde eine Quecksilber-Hochdrucktauchlampe TQ 1781 der Firma Heraeus verwendet. Die Wellenlänge betrug 254 nm. Die Kühlung erfolgte über einen Kühlmantel, der an einen Kryostaten angeschlossen war. Als Kühlmittel wurde technisches Ethanol verwendet.

### 5.1.3 Verwendete Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden nach Standardmethoden [93] getrocknet und über Natriumdraht oder Molsieb in Braunglasflaschen unter Inertgasatmosphäre gelagert.

Folgende Chemikalien wurden käuflich erworben:

<sup>t</sup>Butylnitrit (90 %ig), <sup>i</sup>Amylnitrit, Methyllithium (1.6 M Lösung in *n*-Hexan), 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, L-Serin, 4-Hydroxy-2-mercapto-6-methylpyrimidin, 4-Hydroxy-2-mercapto-6-propylpyrimidin, Chlortrimethylsilan, Iod, Schwefel, Selen, Super-Hydride <sup>©</sup> (Lithium-triethylborhydrid, 1 M Lösung in THF)

Folgende Chemikalien wurden entsprechend der Literaturvorschriften synthetisiert:

*Bis[tris(trimetylsilyl)methyl]triselenid (6)*: [117]

Eine Lösung von Tris(trimethylsilyl)methan wurde mit Methyllithium umgesetzt. Im Weiteren wurde Selen zugegeben und im Anschluß mit Sauerstoff oxidiert. Das Produkt wurde durch Soxhlett-Extraktion (Petrolether 40/60) gereinigt.

<sup>1</sup>H – NMR (*C*<sub>6</sub>*D*<sub>6</sub>):  $\delta = 0.32$

<sup>77</sup>Se – NMR (*C*<sub>6</sub>*D*<sub>6</sub>):  $\delta = 635, 552$

Die Ausbeute variierte bei verschiedenen Ansätzen zwischen 62 und 66 %

*Bis[tris(trimetylsilyl)methyl]diselenid (5c)*: [118]

(6) wurde durch Kupferpulver 2 d bei 80 - 90°C reduziert (siehe Literaturvorschrift [118]). Das Produkt wurde durch Extraktion mit Petrolether 40/60 gereinigt.

<sup>1</sup>H – NMR(*C*<sub>6</sub>*D*<sub>6</sub>) :  $\delta = 0.37$

<sup>77</sup>Se – NMR(*C*<sub>6</sub>*D*<sub>6</sub>) :  $\delta = 394$

Die Ausbeute variierte bei verschiedenen Ansätzen zwischen 45 und 46 %.

*Tris(trimethylsilyl)methylthiol (1a)*: [17]

Tris(trimethylsilyl)methan wurde nach Zugabe von Methyllithium mit Schwefel, entsprechend der Literaturvorschrift [17] umgesetzt. Nach Hydrolyse, Extraktion (*n*-Hexan) und Sublimation (60°C, 0.05 mbar) wurde das Produkt **1a** erhalten.

$^1\text{H}$  – NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 0.17$  (s, Si-CH<sub>3</sub>), 0.89 (s, SH)

$^{13}\text{C}$  – NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 1.49$  (Si-CH<sub>3</sub>), 3.34 (C – SiMe<sub>3</sub>)

Die Ausbeute variierte bei verschiedenen Ansätzen zwischen 46 und 48 %.

*Chlor-tris(trimethylsilyl)methylselan (27)*: [32]

Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]diselenid wurde mit Iod versetzt und für 3 h gerührt. Nach Beseitigung der flüchtigen Bestandteile wurde das Rohprodukt erhalten

$^1\text{H}$  – NMR( $C_6D_6$ ) :  $\delta = 0.37$

$^{77}\text{Se}$  – NMR( $C_6D_6$ ) :  $\delta = 394$

Die Ausbeute variierte bei verschiedenen Ansätzen zwischen 45 und 47 %.

*Iod-tris(trimethylsilyl)methylselan (28)*: [32]

Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]diselenid wurde mit Thionylchlorid versetzt und für 75 min refluxiert. Nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile wurde der Rückstand in Petrolether (40/60) aufgenommen und die unlöslichen Rückstände abfiltriert. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Ölpumpenvakuum entfernt und die Titelverbindung erhalten.

$^1\text{H}$  – NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 0.21$

$^{77}\text{Se}$  – NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 1145$

Die Ausbeute variierte bei verschiedenen Ansätzen zwischen 95 und 97 %.

*Lithium[2-(4,4-dimethyl-2-oxazolinyl)phenyl]thiolat (3a):* [74]

4,4-Dimethyl-2-phenyloxazolin wurde mit *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan) umgesetzt und im Anschluß mit Schwefel (Pulver) versetzt. Die Titelverbindung fiel als grüner Feststoff aus und wurde abweichend von der Vorschrift nicht weiter zum Disulfid (**3c**) oxidiert.

**<sup>1</sup>H – NMR** (THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  = 1.36 (s, CH<sub>3</sub>), 3.97 (s, CH<sub>2</sub>), 6.47 - 6.54 (m, CH (Aromat)), 6.68 - 6.75 (m, CH (Aromat)), 7.52 - 7.59 (m, CH (Aromat))

**<sup>13</sup>C – NMR** (THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  = 29.3 (s, C-CH<sub>3</sub>), 78.3, (s, O-CH<sub>2</sub>), 118.2.3 (s, CH), 128.9 (s, CH), 131.6 (s, CH), 140.1 (s, CH) <sup>1</sup>

**UV – VIS** (*n*-Pentan, 20°C)  $\lambda$  (log  $\epsilon$ ): 226 (3.62), 314 (2.99)

Ausbeute: (47 %)

*Bis[2-(4,4-dimethyl-2-oxazolinyl)phenyl]diselenid (9c):* [76]

4,4-Dimethyl-2-phenyloxazolin wurde mit *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan) umgesetzt. Das lithiierte Produkt wurde mit grauem Selen (Pulver) versetzt und nachfolgend zur Titelverbindung oxidiert.

**<sup>1</sup>H – NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.41 (s, CH<sub>3</sub>), 4.13 (s, CH<sub>2</sub>), 7.19 - 7.23 (m, CH (Aromat)), 7.76 - 7.84 (m, CH (Aromat))

**<sup>77</sup>Se – NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 456 [Lit. [76]:  $\delta$  = 454.8 (CDCl<sub>3</sub>)]

Die Ausbeute variierte bei verschiedenen Ansätzen zwischen 95 und 97 %.

*Nitrosylchlorid:* [113]

In einem mit einem Septum versehenen Schlenkrohr wurde das Gemisch aus Nitrososchwefelsäure und Natriumchlorid erhitzt. Das dabei entstehende bräunliche Nitrosylchlorid wurde mittels einer Umfüllnadel in einem zweiten Schlenkrohr bei -80°C als grüner Feststoff einkondensiert.

---

<sup>1</sup>Die Signale der quartären Kohlenstoffatome (Aromat) wurden im Spektrum nicht aufgelöst, bzw. vom Signal des Lösungsmittels überdeckt (N-C, O-C).

*Pentafluorphenylthiol (2a):*

In Anlehnung an die Literaturvorschrift [56] wurde Pentafluorbenzol mit *n*-BuLi umgesetzt. Das lithiierte Produkt wurde mit frisch sublimiertem Schwefel versetzt und im Anschluß mehrfach mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Diethylether gewaschen.

Folgende Chemikalien wurden zur Verfügung gestellt:

NO<sub>2</sub>, Prof. Dr. T. M. Klapötke (Universität München)

*o*-Carboranylthiol (**4a**), Dr. C. Viñas (Universität Barcelona)

Folgende Chemikalien standen im Arbeitskreis zur Verfügung:

Bis(2,4,6-tritertbutyl-phenyl)diselenid (**10c**)

Bis(2,4,6-triisopropyl-phenyl)diselenid (**11c**)

#### 5.1.4 Entsorgung der Chemikalien

Schwefel- und selenhaltige Rückstände wurden zunächst mit verdünnter, dann mit konzentrierter Salpetersäure und wenn bis dahin keine vollständige Oxidation erfolgte mit Königswasser behandelt. Durch anschließende Neutralisation und die Beseitigung der flüchtigen Bestandteile wurden Feststoffe erhalten, die der Entsorgung zugeführt wurden.

Schwermetallrückstände (im Allgemeinen Wasser unlösliche Cu-Verbindungen) wurden eingeeengt und ebenfalls als Feststoffe entsorgt.

Rückstände aus den Aufbereitungen der Lösungsmittel, wie z.B. elementare Alkalimetallrückstände und CaH<sub>2</sub>, wurden zunächst durch Isopropanol und anschließend durch Ethanol hydrolysiert. Die so erhaltenen Lösungen wurden mit Wasser versetzt und mit verdünnter Salzsäure neutralisiert. Der nach der Einengung erhaltene Rückstand wurde ebenfalls der Feststoff Entsorgung zugeführt.

#### 5.1.5 Toxisches Potential organischer Nitrite

Organische Nitrite (R-ONO) sind in der Regel explosiv. Besonders empfindlich sind die Verbindungen gegen Erhitzen, wobei sie leicht verpuffen oder explodieren.

Die Giftwirkung besteht im allgemeinen aus einer Reizwirkung auf die Haut, wobei sich das Gesicht rötet. Das Einatmen der gasförmigen Substanz führt zu heftigem Herzklopfen und Benommenheit, verbunden mit einer Rötung des Gesichts.

Bei Vergiftungen durch Blausäure wurde in der Ersten Hilfe Amylnitrit eingesetzt, um das Herz in Bewegung zu halten [109].

Nach Kontakt mit *t*-Butylnitrit können folgende Symptome auftreten: Hitzegefühl, Husten, Atemnot, Kehlkopfentzündung, Kurzatmigkeit, Kopfschmerzen, Übelkeit und Erbrechen. Körperresorption führt in der Regel zur Bildung von Methämoglobin, das in erhöhter Konzentration Cyanose hervorruft. Die Latenzzeit kann zwei bis vier Stunden oder länger betragen. Einwirkung verursacht Sehstörungen und Herzklopfen. Als Zielorgane gelten das Blut, die glatte Muskulatur, Nerven, Ohren und das Immunsystem.

Die chronische Exposition über den Grenzwert kann gemäß Tierversuchen zu Fortpflanzungsstörungen führen [104].

Nach Kontakt mit *i*-Amylnitrit können folgende Symptome auftreten: Einatmen des Dampfes kann einen starken Abfall des Blutdrucks mit sich daraus ergebendem Verlust des Bewußtseins verursachen. Körperresorption führt in der Regel zur Bildung von Methämoglobin, das in erhöhter Konzentration Cyanose hervorruft. Die Latenzzeit kann zwei bis vier Stunden oder länger betragen. Als Zielorgane gelten das Blut und die glatte Muskulatur.

Bei chronischer Exposition: Mutagen [104].

## 5.2 Darstellungen der Nitrosoverbindungen des Schwefels

### 5.2.1 Umsetzung von Pentafluorphenylthiol (**2a**) mit *t*-Butylnitrit

*S*-Nitroso-(pentafluorphenyl)thiol (**2b**):

Zu einer Lösung aus 0.1 g (0.5 mmol) des Thiols **2a** in 0.5 mL getrocknetem  $C_6D_6$  wurden bei einer Temperatur von  $-50^\circ C$  0.64 mL (5 mmol) *t*-Butylnitrit zugegeben. Die Reaktionslösung färbte sich augenblicklich dunkelrot. Schon geringe Erhöhung der Temperatur führte zu einer deutlich sichtbaren heftigen Gasentwicklung. Aus dem Gasraum oberhalb der Reaktionslösung wurde eine Probe entnommen, aus der massenspektrometrisch Stickstoffmonoxid nachgewiesen wurde.

**MS(EI)**:  $m/z = 28$  (73)  $[N_2]^+$ , 30 (100)  $[NO]^+$ , 84 (90)  $[C_6D_6]^+$

Nach Beendigung der Gasentwicklung (45 min) wies die Lösung eine gelbliche Färbung auf. Als Endprodukte ließen sich das Disulfid **2c** neben unumgesetztem **2a** im Verhältnis 88 % / 12 % durch  $^{19}F$ -NMR-Spektroskopie nachweisen.

$^{19}F$  – NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = -132.5$  (m,  $N = 43$  Hz),  $-148.9$  (m,  $N = 51$  Hz),  $-160.5$  (m,  $N = 58$  Hz) Disulfid **2c**;  $-137.8$  (m,  $N = 27$  Hz),  $-159.5$  (m,  $N = 49$  Hz),  $-162.5$  (m,  $N = 45$  Hz) Monothiol **2a**

### 5.2.2 Umsetzungen von Lithium[2-(4,4-dimethyl-2-oxazolinyl)phenyl]-thiolat (**3a**) mit *t*-Butylnitrit

*S*-Nitroso[2-(4,4-dimethyl-2-oxazolinyl)phenyl]thiol (**3b**):

Zu einer Lösung aus 0.3 g (1.4 mmol) des Thiolats **3a** in 5 mL *n*-Pentan wurde bei  $-20^\circ C$  1.8 mL (14.1 mmol) *t*-Butylnitrit zugegeben. Für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden aus einem Teil der Reaktionslösung die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Das Produkt, ein rotes Öl, wurde in  $C_6D_6$  (trocken) aufgenommen und spektroskopisch analysiert. Im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum konnte das Signal eines quartären aromatischen Kohlenstoffatoms nicht beobachtet werden, da es vom Signal des Lösungsmittels ( $\delta = 128$ ) überdeckt wurde.

Die IR- und UV-Messungen wurden direkt an der Reaktionslösung durchgeführt.

**$^1\text{H}$  – NMR** ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 1.19$  (s,  $\text{CH}_3$ ),  $3.63$  (s,  $\text{O-CH}_2$ );  $6.84$ – $6.79$  (m, 2H Aromat),  $7.94$ – $8.00$  (m, 2H Aromat)

**$^{13}\text{C}$  – NMR** ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 28.5$  ( $s, C - \underline{\text{CH}}_3$ ),  $69.0$  ( $s, \underline{\text{CCH}}_3$ ),  $78.4$ , (s,  $\text{O-CH}_2$ ),  $125.3$  (s, CH),  $126.2$  (s, CH),  $126.4$  (s, q.),  $130.1$  (s, CH),  $131.3$  (s, CH),  $160.5$  (s, C = N)

**UV – VIS** ( $n$ -Pentan,  $20^\circ\text{C}$ )  $\lambda$  (log  $\epsilon$ ):  $218$  (2.89),  $304$  (2.28)

**IR (Film,  $n$ -Pentan)** ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $1648$  (st),  $1467$  (m),  $1364$  (m),  $1353$  (m),  $1314$  (m),  $1189$  (m),  $1135$  (m),  $1080$  (m),  $1042$  (m),  $1033$  (st),  $965$  (st),  $770$  (m),  $736$  (m),  $698$  (m),  $683$  (m),  $651$  (m)

### 5.2.3 Umsetzungen von *o*-Carboranylthiol (**4a**) mit *t*-Butylnitrit

*S*-Nitroso-[*o*-carboranyl]-thiol (**4b**):

Zu  $89.1$  mg ( $0.5$  mmol) des Thiols **4a** gelöst in  $2$  mL Toluol wurde bei einer Temperatur von  $-20^\circ\text{C}$   $0.66$  mL ( $5.1$  mmol) *t*-Butylnitrit zugegeben, wobei sich die Lösung rot-grün färbte. Es wurde für  $10$  min bei dieser Temperatur gerührt. Ohne die Reaktionslösung zu erwärmen wurden an Reaktionslösung IR- und UV-Messungen durchgeführt.

**UV-VIS** ( $n$ -Pentan,  $20^\circ\text{C}$ )  $\lambda$  (log  $\epsilon$ ):  $288$  (4.17),  $330$  (3.67),  $342$  (3.74),  $354$  (3.90),  $368$  (4.02),  $382$  (4.06),  $398$  (3.90),  $580$  (2.0)

**IR (Film,  $n$ -Pentan)** ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $694$  (st),  $728$  (st),  $1029$  (s),  $108$  (s),  $1100$  (s),  $1179$  (s),  $1197$  (s),  $1261$  (s),  $1495$  (st),  $1604$  (m),  $1661$  (s),  $2581$  (st),  $2583$  (st),  $2601$  (st)

**NMR-Experiment:** Zu  $2.0$  mg ( $0.01$  mmol) des Thiols **4a** wurde bei einer Temperatur von  $-20^\circ\text{C}$   $0.01$  mL ( $0.1$  mmol) *t*-Butylnitrit zugegeben, wobei sich die Lösung rot-grün färbte. Es wurde für  $10$  min bei dieser Temperatur gerührt und im Anschluß die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Das so erhaltene grünliche Öl wurde in  $C_6D_6$  (trocken) aufgenommen. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen an dieser Probe wurden in der Reihenfolge  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  bei Raumtemperatur



durchgeführt. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wies aber nur die Signale des restlichen Toluols und eines geringen Anteils  $t$ Butylnitrit auf, wobei die geringe Anzahl an Pulsen ( $\text{NS} = 129$ ) zu berücksichtigen ist.

$^{11}\text{B}$  – NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = -1.1, -2.8, -9.1, -12.6$

***Versuch zur Anreicherung von 4b:***

Zu 20.0 mg (0.1 mmol) des Thiols **4a** (in flüssigem  $\text{N}_2$  ausgefroren) wurden 0.1 mL (1.0 mmol)  $t$ Butylnitrit zugegeben. Das Gemisch wurde dann unter Rühren so lange aus dem Kältebad entfernt, bis das Eintreten einer Umsetzung am Farbwechsel zu beobachten war. Dann wurde das Gemisch wieder ausgefroren. Dieses Verfahren wurde so oft wiederholt, bis ein dunkelgrüner Feststoff ausfror und keine Änderung der Farbe mehr mit dem Auge zu beobachten war. Im Anschluß wurden nach dem gleichen Verfahren (ausfrieren, leicht antauen lassen) die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Es wurde ein grüner Feststoff erhalten, der in flüssigem  $\text{N}_2$  zur Probenahme gebracht wurde.

**EA:**  $C_2H_{11}B_{10}SNO$  ( $M = 205$  g/mol): 12.67 (ber. 11.71), H 5.58 (ber. 5.36), S 14.19 (ber. 15.61), N 5.46 (ber. 6.83)

**MS (CI /  $i$ Butan):**  $m/z = 203$  (40)  $[\text{M} - 2]^+{}^1$

Das oben beschriebene Experiment wurde wiederholt. Es wurde ein grüner Feststoff erhalten und in  $C_6D_6$  (trocken) aufgenommen. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen an dieser Probe wurden in der Reihenfolge  $^{11}\text{B}$ ,  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  bei Raumtemperatur durchgeführt. Es konnten im Spektrum der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Untersuchung keine Signale beobachtet werden ( $\text{NS} = 716$ ).

$^1\text{H}$  – NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 0.27, 1.72$  (breit),  $1.84$  (breit),  $2.11$  (breit),  $2.22$  (breit),  $2.53$  (breit),  $2.59$  (breit),  $2.67, 2.71, 2.80$  (breit),  $2.97$ (breit) ,  $3.18$  (breit),  $3.35$

---

<sup>1</sup>Die massenspektrometrischen Ergebnisse sind uneindeutig (vergl. Abbildung 15, 34).

(breit), 3.45 (breit), 3.55 (breit), 3.65 (breit), 3.78 (breit)

$^{13}\text{C}$  – NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 64.8, 66.7, 73.9, 74.9$

#### 5.2.4 Umsetzungen von Tris(trimethylsilyl)methylthiol (**1a**) mit verschiedenen Nitrosierungsreagenzien zum S-Nitroso-[tris(trimethylsilyl)methyl]thiol (**1b**)

*Umsetzungen von Tris(trimethylsilyl)methylthiol (**1a**) mit  $t$ -Butylnitrit:*

Zu 1 g (3.79 mmol) des frisch sublimierten Thiols **1a** in 5 mL *n*-Pentan wurden bei Raumtemperatur 4.6 mL (35.87 mmol)  $t$ -Butylnitrit zugegeben, wobei sich die Lösung augenblicklich rot-grün anfärbte, und für 30 min gerührt. Im Anschluß wurden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Das S-Nitroso-[tris(trimethylsilyl)methyl]thiol (**1b**) wurde als grüner Feststoff mit einer sehr guten Ausbeute von 89 % (0.99 g) erhalten.

*Umsetzungen von (**1a**) mit Natriumnitrit:*

Zu einer Lösung von 1 g (3.79 mmol) des frisch sublimierten Thiols **1a** in 2 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde bei Raumtemperatur eine Lösung aus 0.52 g (7.58 mmol) NaONO in 4 mL 0.1M  $\text{HCl}_{aq}$  gegeben und für 30 min gerührt. Die organische Phase färbte sich langsam rot-grün. Nach Trennung der Phasen wurde die organische über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, Schließlich wurden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. **1b** wurde als grüner Feststoff mit einer Ausbeute von 70 % (0.78 g) erhalten.

*Umsetzungen von (**1a**) mit Nitrosylchlorid:*

$\text{NOCl}$  wurde bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  einkondensiert. Sodann wurde das Kühlmittel entfernt und zu dem  $\text{NOCl}$  eine Lösung aus 0.5 g (1.89 mmol) des frisch sublimierten **1a** in 5 mL *n*-Pentan gegeben. Die Reaktionslösung erwärmte sich langsam zu Raumtemperatur und wurde noch für weitere 30 min gerührt. Während dieser Zeit färbte sich die Lösung langsam rot. Im Anschluß wurden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. **1b** wurde als grüner Feststoff mit einer Ausbeute von

79 % (0.88 g) erhalten.

$^1\text{H}$  – NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 0.14 (s,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}$  – NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 1.5 ( $\text{Si}((\text{CH}_3)_3)$ ), 3.4 ( $\text{CSi}_3$ )

$^{29}\text{Si}$  – NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 3.1

**MS (EI):**  $m/z$  = 278 (5)  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si})_2(\text{CH}_3)_2\text{Si})\text{CSNO}]^+$ ; 264 (25)  $[\text{TSiSH}]^+$ ; 249 (21)  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si})_2(\text{CH}_3)_2\text{Si})\text{CS}]^+$ ; 233 (42)  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si})_2(\text{CH}_3)\text{Si})\text{CSNO}]^+$ ; 190 (20)  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{CS}]^+$ ; 161(71)[?] $^+$ ; 73(100)[ $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ] $^+$

**MS (CI iso-Butan):**  $m/z$  = 294 (5.6)  $[\text{M} + \text{H}]^+$

**UV-VIS** (*n*-Pentan, 20 °C)  $\lambda$  (log  $\epsilon$ ): 210 (3.74); 236 (3.41); 264 (3.00); 364 (2.84); 564 (1.14); 608 (1.09)

**EA:**  $C_{10}H_{27}Si_3SNO$  ( $M$  = 293) C 40.83 (ber. 40.96), H 8.94 (ber. 9.22), S 10.67 (ber. 10.92), N 4.26 (ber. 4.78)

**IR (KBr)**( $\text{cm}^{-1}$ ): 612.3 (sst), 620.7 (sst), 652.2 (m), 677.5 (m), 719.9 (m), 802.6 (m), 821.4 (m), 852.9 (m), 1021.1 (m), 1059.9 (m), 1098.3 (m), 1261.5 (m), 1411.7 (sst), 2902.1 (m), 2961.1 (m)

**FP:** 81.9°C

*Umsetzung von 1a mit  $^t$ Butylnitrit bei -78°C:*

Zu 1 g (3.79 mmol) des frisch sublimierten Thiols **1a** in 5 mL *n*-Pentan wurden bei -78°C 4.6 mL (35.87 mmol)  $^t$ Butylnitrit zugegeben. Es wurde für 2 h gerührt, eine Umsetzung konnte nicht beobachtet werden. Ohne die Temperatur zu ändern wurden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Es wurde ein farbloser Feststoff, das eingesetzte Thiol **1a** zurückerhalten.

$^1\text{H}$  – NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 0.17 (s,  $\text{Si-CH}_3$ ), 0.89 (s, S-H)

### 5.2.5 Versuch der Kristallisation von **1b**

Zu 1 g (3.79 mmol) des frisch sublimierten Thiols **1a** wurden bei Raumtemperatur 5 mL (38.9 mmol) *t*Butylnitrit zugegeben, wobei sich die Lösung augenblicklich rot-grün anfärbte, und für 30 min gerührt. Im Anschluß wurde die Reaktionslösung für mehrere Wochen bei 7°C gelagert. Es bildete sich als Hauptprodukt der Schwefelsäureester **16** neben einer Reihe weiterer Produkte, die nicht charakterisiert wurden.

**<sup>1</sup>H – NMR** (*C*<sub>6</sub>*D*<sub>6</sub>):  $\delta = 0.14$  (s, CH<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C – NMR** (*C*<sub>6</sub>*D*<sub>6</sub>):  $\delta = 1.5$  (Si((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)), 3.4 (CSi<sub>3</sub>)

### 5.2.6 Charakterisierung der Endprodukte der Homolyse von **1b**

Zur Charakterisierung der Endprodukte des Zerfalls von **1b** wurde der Feststoff für mehrere Wochen bei Raumtemperatur an Luft gelagert. Es konnten durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie sechs Hauptprodukte identifiziert werden, deren prozentuale Verteilung unten angegeben ist.

**<sup>1</sup>H – NMR** (*C*<sub>6</sub>*D*<sub>6</sub>):  $\delta = 0.12$  (10 %); 0.13, -0.57 (10.7%, TsiH); 0.21, 1.58 (22.5 %, TsiSH); 0.24, 2.15 (15.4 %, TsiSMe); 0.27 (12 %, TsiS<sub>4</sub>Tsi); 0.32 (29.3%, TsiS<sub>3</sub>Tsi)

## 5.3 Darstellung von Selenolaten und Selenolen

### 5.3.1 Darstellung von Lithium-(tris(trimetylsilyl)methyl)selenolat (**5a(Li)**)

*ausgehend vom Bis(tris(trimetylsilyl)methyl)diselenid (**5c**):*

Zu einer Lösung aus 0.22 g (0.35 mmol) (**5c**) in 5 ml THF wurden bei Raumtemperatur 0.7 ml (0.7 mmol) LiBEt<sub>3</sub>H (Superhydrid) getropft. Die rote Lösung entfärbte sich augenblicklich wobei eine Gasentwicklung beobachtet werden konnte. Nachdem über einen Zeitraum von 0.5 h gerührt worden war, wurden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. **5a(Li)** hatte sich als farbloser wachsartiger Feststoff gebildet.

*ausgehend vom Bis(tris(trimetylsilyl)methyl)triselenid (**6**):*

Zu einer Lösung aus 0.5 g (0.71 mmol) **6** in 5 ml THF wurden bei Raumtemperatur 2.9 ml (2.9 mmol) LiBEt<sub>3</sub>H (Superhydrid) getropft. Die rote Lösung entfärbte sich ebenfalls augenblicklich, und eine Gasentwicklung trat auf. Es wurde für 0.5 h gerührt und im Anschluß die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Der erhaltene farblose wachsartige Feststoff enthielt sowohl das gewünschte Selenolat **5a(Li)** als auch Li<sub>2</sub>Se.

<sup>1</sup>H – NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.41 (s, CH<sub>3</sub>); 1.43, 3.43 (THF)

<sup>77</sup>Se – NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 81 (s)

<sup>77</sup>Se – NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, THF): δ = -94 (s) [Lit.: THF, 188 [108]]

Ausbeute: (> 90 %)

### 5.3.2 Darstellung von Tris(trimetylsilyl)methylselenol (**5a(H)**)

Eine Lösung aus 0.22 g (0.7 mmol) des Selenolats **5a(Li)** in 3 ml THF wurde bei Raumtemperatur mit 0.04 mL (0.7 mmol) Essigsäure (99.9 %-ig) versetzt und über einen Zeitraum von 30 min gerührt. Nachfolgend wurden die flüchtigen Bestandteile

im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 5 mL *n*-Pentan aufgenommen, wobei das darin nicht lösliche Lithiumacetat abgetrennt und 3 mal mit je 3 mL *n*-Pentan gewaschen wurde. Das Filtrat wurde im Ölpumpenvakuum von den flüchtigen Bestandteilen befreit. Tris(trimetylsilyl)methylselenol (**5a(H)**) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Bei der Darstellung des Selenols aus dem Triselenid wurde das doppelte Volumen der Essigsäure verwendet. Dadurch wurde das Li<sub>2</sub>Se in das H<sub>2</sub>Se überführt, welches als gasförmige Komponente leicht zu entfernen war.

**<sup>1</sup>H – NMR** (*CDCl*<sub>3</sub>): δ= -0.93 (s, SeH), 0.22 (s, CH<sub>3</sub>)

**<sup>77</sup>Se – NMR** (*CDCl*<sub>3</sub>): δ= 3 (s)

Ausbeute (ca.82 %)

## 5.4 Nitrosierung von Selenolen

### 5.4.1 Umsetzungen von Tris(trimetylsilyl)methylselenol (**5a(H)**) bzw. Lithium-tris(trimetylsilyl)methylselenolat (**5a(Li)**) mit Natriumnitrit

Zu 0.1g (1.3 mmol) des vorgelegten NaONO wurde bei Raumtemperatur eine Lösung aus 0.4 g (1.3 mmol) Selenolat (**5a(Li)**) in 3 mL THF gegeben. Die Lösung färbte sich augenblicklich orange-rot. Die  $^{77}\text{Se}$ -NMR spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung ( $C_6D_6$  Kapillare) ließ kein Signal sichtbar werden.

#### *Aufarbeitung:*

Im Anschluß an die oben beschriebene Umsetzung wurden die flüchtigen Bestandteile der Reaktionslösung im Ölpumpenvakuum entfernt. Die in *n*-Pentan lösliche Fraktion wurde von einem farblosen Feststoff abgetrennt, das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum beseitigt. Es wurde ein rotes Öl erhalten, welches das Trisele-  
nid **6**, Diselenid **5c** und mindestens eine weitere Komponente enthielt.

$^1\text{H}$  – NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 0.37 (**5c**); 0.32 (**6**); 0.29

$^{77}\text{Se}$  – NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 634, 552 (**6**); 489, 393 (**5c**); 332

IR (KBr):  $\text{cm}^{-1}$  = 1259 (st), 1098 (s), 1014 (s), 849 (st), 678 (s), 651 (s), 602 (s)

#### *NMR-Experiment:*

Es wurden 0.4 g (1.3 mmol) **5a(H)** in 0.7 mL  $C_6D_6$  (trocken) gelöst und bei Raumtemperatur mit einem Überschuß an NaONO versetzt und sofort im Anschluß  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Es wurde ein sehr breites unaufgelöstes Signal (aus mindestens 4 Peaks bestehend) erhalten. Dies könne auf das Vorhandensein einer radikalischen Spezies deuten.

$^1\text{H}$  – NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  2.5 - 1.5, 1.4 - 1.1, 1.0 - 0.6, 0.16 - 0.21 (4 : 1.5 : 1 : 1)

#### *ESR-Experiment:*

Eine Lösung aus 0.4 g (1.4 mmol) des Selenols **5a(H)** in 1 mL *n*-Pentan wurde mit

0.1g (1.4 mmol) Natriumnitrit, welches in einem Gemisch bestehend aus 1 mL  $H_2O$  und 0.5 mL Essigsäure (99.99 %) gelöst wurde, versetzt. Die Reaktionslösung färbte sich augenblicklich von farblos nach rot.

Im Spektrum der ESR-Untersuchung wurden zwei Signale mit g-Faktoren von 2.3519 (hohe Intensität) und 2.0550 (geringe Intensität) die nicht symmetrisch zueinander waren beobachtet, siehe Abbildung 25, Seite 57).

#### 5.4.2 Umsetzungen von Tris(trimetylsilyl)methylselenol (**5a(H)**) bzw. Lithium-tris(trimetylsilyl)methylselenolat (**5a(Li)**) mit $t$ Butylnitrit

Zu einer Lösung aus 0.5 g (1.8 mmol) des Selenols **5a(H)** wurde bei Raumtemperatur 2.6 mL (20 mmol)  $t$ Butylnitrit zugegeben. Die Reaktionslösung färbte sich augenblicklich rot. Im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum der unaufgearbeiteten Probe konnte kein Signal beobachtet werden. Zur Aufarbeitung wurden die Reaktionslösung für 30 min gerührt und im Anschluß die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Es wurde rotes Öl erhalten, welches das Triselenid **6** und das Diselenid **5c** sowie mindestens eine weitere Komponente enthielt.

$^{77}\text{Se}$  – NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 635, 552$  **6**;  $482, 396$  **5c**;  $332$

Bei der analogen Umsetzung von **5a(Li)** wurden gleichartige Ergebnisse erhalten.

#### *NMR-Experiment:*

Es wurden 0.4 g (1.3 mmol) **5a(H)** in 0.7 mL  $C_6D_6$  (trocken) gelöst und bei Raumtemperatur mit einem Überschuß von  $t$ Butylnitrit versetzt und sofort im Anschluß untersucht.

#### *Direkt nach Zugabe*

$^1\text{H}$  – NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 0.09$

#### *Direkt im Anschluß 2. Messung*

$^1\text{H}$  – NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 0.35, 0.31, 0.20, 0.13, 0.00$  <sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>breite Signale mit schlechtem Signal-Rausch-Verhältnis



*Messung nach 24h*

$^1\text{H} - \text{NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.38, 0.32, 0.28, 0.0$  <sup>2</sup>

***IR-Experiment:***

Es wurden 0.4 g (1.3 mmol) **5a(H)** bei Raumtemperatur mit einem Überschuß  $^t$ Butylnitrit versetzt. Die hoch konzentrierte Lösung wurde sofort im Anschluß zwischen KBr-Platten verrieben und gemessen.

**IR:**  $\text{cm}^{-1} = 1621$  (s), 1459 (st), 1368 (st), 1255 (st), 1099 (m), 1024 (m), 954 (s), 836 (st), 680 (m), 615 (s)

***GC/MS-Experiment:***

Die wie oben beschrieben hergestellte Probelösung wurde in ein gasdicht abschließendes Headspace-Gläschen, welches zuvor evakuiert, ausgeheizt und im Anschluß mit Argon befüllt wurde, überführt und für 1 h bei Raumtemperatur gelagert. Durch das Septum des Gläschens wurde eine Gasprobe entnommen und in einen Gaschromatographen gekoppelt mit Massenspektrometer eingespritzt. Aus der Gasprobe konnte neben Luft auch NO bei einer Retentionszeit von 1.07 min. nachgewiesen werden.

**GC/MS** (Gas):  $m/z = 27$  (2), 28 (100), 29 (3) 30 (45), 32 (15)

***ESR-Experiment:***

Zu einer Lösung aus 0.05 g (0.16 mmol) **5a(H)** in 0.5 ml  $n$ -Pentan wurden  $-78^\circ\text{C}$  0.2 ml (1.6 mmol)  $^t$ Butylnitrit gegeben. Die Lösung färbte sich sofort tief rot. Eine Probe der Reaktionslösung wurde in ein ESR Röhrchen überführt und bis zur Untersuchung in flüssigem  $\text{N}_2$  gelagert. Die Messung wurde bei Raumtemperatur durchgeführt.

**ESR** ( $n$ -Pentan):  $g = 2.011$  (quintett,  $a_N = 7.6$  G)

Dieses Signal wurde von einem zweiten, langlebigeren abgelöst.

**ESR** ( $n$ -Pentan):  $g = 2.005$ ,  $a_N = 15.2$  G (1 N),  $a_H^\beta = 10.5$  G (4 H)

---

<sup>2</sup>scharfe Signale, die den Endprodukten Tri- **6** und Diselenid **5c** zugeordnet werden konnten, und weiter Signale im Bereich zwischen 1 und 1.5 ppm.

0.19 g (0.60 mmol) des Selenolats in 2 mL THF wurden in ein ESR-Röhrchen gefüllt und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  bis zur Messung gelagert. Erst direkt vor der Messung wurden 0.06 mL (3.37 mmol)  $t$ Butylnitrit zugegeben. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur. Es wurde kein Signal detektiert.

0.2 g (0.63 mmol) des Selenolats wurden in 1 mL *n*-Pentan in ein ESR-Röhrchen gefüllt und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  bis zur Messung gelagert. Erst direkt vor der Messung wurden 0.06 mL (3.37 mmol)  $t$ Butylnitrit zugegeben. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur. Es ließ sich die radikalische Spezies **8** ( $g = 2.011$  (quintett,  $a_N = 7.6$  G)) nachweisen. Nach Zugabe einiger Tropfen THF konnte kein ESR-Signal mehr beobachtet werden.

#### 5.4.3 Umsetzungen von Lithium-tris(trimetylsilyl)methylselenolat (**5a(Li)**) mit Nitrosylchlorid

0.5 g (1.5 mmol) **5a(Li)** in 5 mL *n*-Pentan wurden bei ein zu einem Überschuß von frisch einkondensiertem ( $-78^{\circ}\text{C}$ ) NOCl gegeben. Die Lösung färbte sich augenblicklich rot. In der Reaktionslösung konnten NMR-spektroskopisch nur die Endprodukte des Zerfalls, das Tri- **6** und Diselenid **5c**, nachgewiesen werden.

$^{77}\text{Se}$  – NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$ ):  $\delta = 637, 551, 392$

Das oben beschriebene Experiment wurde unter den gleichen Bedingungen wiederholt. Die Reaktionslösung wurde in einem Tieftemperaturexperiment ( $^{77}\text{Se}$ -NMR) bei  $-78^{\circ}\text{C}$  vermessen. Es konnte das Diselenid **5c** und eine sehr kurzlebige weitere Komponente nachgewiesen werden.

$^{77}\text{Se}$  – NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$ ):  $\delta = 377, 410$  <sup>3</sup>

---

<sup>3</sup>Dieses Signal war für nur etwa 1 min zu beobachten. Das Experiment wurde noch ein weiteres mal durchgeführt, wobei die Reaktionslösung diesmal mit  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Kapillare vermessen wurde. Hierbei konnte erneut kein NMR-Signal beobachtet werden. Die Endprodukte dieser Umsetzung wurden nicht charakterisiert.

#### 5.4.4 Charakterisierung der Endprodukte der Homolyse von **5b**

Die oben beschriebenen Umsetzungen des Selenolats **5a(Li)** mit 10 Äquivalenten des Nitrosierungsmittels bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wurden sowohl unter Luft und unter Inertgasatmosphäre ( $\text{N}_2$ ) bis zur vollständigen Zersetzung gerührt. Im Anschluß wurden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und das so erhaltene rotbraune Öl in *n*-Pentan aufgenommen. In allen Fällen wurde eine in *n*-Pentan lösliche Fraktion und ein unlöslicher farbloser Feststoff, der abgetrennt wurde, erhalten. Die *n*-Pentan-Fraktion wurde wiederum im Ölpumpenvakuum von den flüchtigen Bestandteilen befreit, in  $\text{C}_6\text{D}_6$  aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Als Hauptprodukte hatten sich das Diselenid **5c** und das Triselenid **6** gebildet. Weitere Produkte waren das TsiH und ein Produkt, welches nicht identifiziert werden konnte. Diese Verbindung zeigte im  $^1\text{H}$ -NMR ein Singulett bei 0.28 ppm und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ein einziges Signal bei 1.4 ppm. Einzig bei der Umsetzung von **5a(Li)** mit einem Überschuß *t*-Butylnitrit ohne Lösungsmittel konnte beobachtet werden, daß ein roter Feststoff (elementares Selen) ausgefallen war. In Tabelle 18 sind die prozentualen Verteilungen der Produkte der unterschiedlichen Reaktionsbedingungen dargestellt.

Tabelle 18: . Prozentuale Verteilung der Endprodukte der der Homolyse von **5b**.

		<b>5c</b>	<b>6</b>	nicht ident. Prod. [Prozent]	TsiH
<b>5a(Li)</b> , $\text{N}_2$ , THF	<i>t</i> -Butylnitrit	55- 76	8 - 18	16	11
<b>5a(Li)</b> , $\text{N}_2$ , <i>n</i> -Pentan	<i>t</i> -Butylnitrit	44	16	28	11
<b>5a(Li)</b> , Luft, THF	<i>t</i> -Butylnitrit	51	15	26	8
<b>5a(Li)</b> , $\text{N}_2$	<i>t</i> -Butylnitrit	-	-	87	13
<b>5a(Li)</b> , $\text{N}_2$ , <i>n</i> -Pentan	<i>i</i> -Amylnitrit	71	9	16	4

Die unlöslichen Feststoffe der verschiedenen Experimente wurden massenspektrome-

trisch und durch Elementaranalyse charakterisiert.

- **5a(Li)**, Luft, *n*-Pentan, <sup>t</sup>Butylnitrit

**MS (EI)**:  $m/z = 429 (> 2), 374 (> 2), 322 (40), 234 (45), 205 (55), 159 (25), 131 (82), 117 (100), 91 (81)$

**EA**: C 12.41, H 2.54, N 3.47

- **5a(Li)**, N<sub>2</sub>, *n*-Pentan, <sup>t</sup>Butylnitrit

**MS (EI)**:  $m/z = 698 (> 2), 389 (> 2), 322 (42), 234 (22), 205 (47), 159 (23), 131 (77), 117 (100), 91 (65)$

**EA**: C 10.02, H 2.48, N 4.37

- **5a(Li)**, N<sub>2</sub>, *n*-Pentan, <sup>i</sup>Amylnitrit

**MS(EI)**:  $m/z = 474 (> 2), 396 (> 2), 102 (10), 87 (100), 59 (45), 44 (62)$

**EA**: C 10.78, H 2.91, N 5.96

#### 5.4.5 Umsetzung von Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]diselenid (**5c**) mit Nitrosylchlorid

Eine Lösung aus 0.75g (1.2 mmol) des Diselenids **5c** in 5 mL THF wurde auf -78°C abgekühlt und zu einem Überschuß von frisch einkondensiertem NOCl gegeben. Die Lösung färbte sich augenblicklich rot. Die Untersuchung der Reaktionslösung zeigte im Spektrum der <sup>77</sup>Se-NMR-Messung (THF, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> Kapillare) lediglich ein Signal, welches TsiSeCl (**27**) zugeordnet werden konnte.

**<sup>77</sup>Se – NMR** (THF/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1148$

**IR (KBr)**:  $\text{cm}^{-1} = 2683 (\text{m}), 1967 (\text{m}), 1854 (\text{m}), 1715 (\text{st}), 1459 (\text{st}), 1363 (\text{st}), 1289 (\text{s}), 1253 (\text{st}), 1219 (\text{st}), 913 (\text{st}), 656 (\text{m})$

***ESR-Experiment:***

Die Probe wurde wie oben beschrieben, aber bei Raumtemperatur, hergestellt, in ein ESR-Röhrchen überführt und sofort vermessen. Es wurde kein ESR-Signal beobachtet.

**5.4.6 Umsetzung von Bis[2-(4,4-dimethyl-2-oxazoliny)phenyl]selenolat (9a) mit verschiedenen Nitrosierungsmitteln**

Zu der Lösung aus 0.27 g (0.53 mmol) **9c** in 20 mL THF wurden bei Raumtemperatur 1.06 mL (1.06 mmol) Superhydrid getropft und für 3 d gerührt. Das Diselenid konnte nicht vollständig zum Selenolat umgesetzt werden.

$^{77}\text{Se}$  – NMR ( $C_6D_6/THF$ ):  $\delta = 155, -110$  **9a** (1 : 1)

- **Umsetzung mit  $t$ Butylnitrit:**

Zu dem, wie oben beschrieben hergestellten, **9a** enthaltenden Gemisch in 5 mL THF wurden bei  $-20^\circ\text{C}$  (1.06 mmol)  $t$ Butylnitrit zugegeben. Die vorher gelbliche Lösung färbte sich augenblicklich orange. Die Reaktionslösung wurde sofort im Anschluß NMR-spektroskopisch untersucht. Es konnte im  $^{77}\text{Se}$ -NMR kein Signal beobachtet werden.

- **Umsetzung mit NOCl:**

Das, wie oben beschrieben hergestellte, **9a** enthaltende Gemisch in 5 mL *n*-Pentan wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  (1.06 mmol) zu frisch einkondensiertem NOCl zugegeben. Die vorher gelbliche Lösung färbte sich augenblicklich orange. Das  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum der Tieftemperaturmessung ( $-78^\circ\text{C}$ ) an der Reaktionslösung, welche sofort im Anschluß an die Umsetzung erfolgte ( $C_6D_6$ -Kapillare), zeigte keine Signale.

Eine Wiederholung des Experimentes mit THF als Lösungsmittel verlief insofern abweichend, daß nach Zugabe des NOCl eine tiefrote Einfärbung eintrat. Es wurde das Diselenid **9c** durch  $^{77}\text{Se}$ -NMR nachgewiesen.

**$^{77}\text{Se}$  – NMR** (THF/THF- $\text{d}_8$ ):  $\delta = 443$ ; [Lit. [76]:  $\delta = 454.8$  ( $\text{CDCl}_3$ )]

***ESR-Experiment:***

Eine Suspension aus 0.1 g des **9a** enthaltenden Gemisches in 0.5 mL *n*-Pentan wurden in ein ESR-Röhrchen gefüllt und bei  $-78^\circ\text{C}$  bis zur Messung gelagert. Erst direkt vor der Untersuchung wurden 0.26 mL (2 mmol)  $t$ Butylnitrit zugegeben. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur.

**ESR** (*n*-Pentan):  $g = 2.005$ ,  $a_N = 15.4$  G (1 N),  $a_H^\beta = 10.1$  G (4 H)

**5.4.7 Umsetzung von 2,4,6-(Tri-*tert*butylphenyl)selenolat (**10a**) mit  $t$ Butylnitrit**

Zu einer Lösung aus 0.6 g (0.93 mmol) **10c** in 5 mL THF wurden bei Raumtemperatur 3.87 mL (3.87 mmol) Superhydrid getropft und für 4 h bis zur vollständigen Entfärbung gerührt. Im Anschluß wurden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Es wurde das Selenolat **10a** als farbloser Feststoff erhalten.

**$^{77}\text{Se}$  – NMR** (THF- $\text{d}_8/\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -82$

Das Selenolat wurde in THF aufgenommen und auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Dazu wurden 0.7 mL (5 mmol)  $t$ Butylnitrit gegeben, wobei sich die Lösung augenblicklich tiefrot anfärbte. Im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wurde ein Signal bei 1135 ppm beobachtet, das dem Diselenid **10c** nicht zugeordnet werden konnte. Aus der Literatur war für diese Verbindung eine Chemische Verschiebung von 515 ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) bekannt [115].

**$^{77}\text{Se}$  – NMR** (THF/ $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1135$

***ESR-Experiment :***

0.12g (0.36 mmol) des Selenolats in 0.5 mL *n*-Pentan wurden in ein ESR-Röhrchen überführt und bei  $-78^\circ\text{C}$  bis zur Messung gelagert. Erst direkt vor der Untersu-

chung wurden 0.26 mL (2 mmol) *t*Butylnitrit zugegeben. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur.

**ESR** (*n*-Pentan):  $g = 2.005$ ,  $a_N = 15.68$  G (1 N),  $a_H^\beta = 10.46$  G (4 H)

#### 5.4.8 Umsetzung von 2,4,6-(Tri-isopropylphenyl)selenolat (**11a**) mit *t*Butylnitrit

Zu einer Lösung von 0.1g (0.18 mmol) **11c** in 3 mL THF wurden bei Raumtemperatur 0.37 mL (0.37 mmol) Superhydrid getropft und für 4 h bis zur vollständigen Entfärbung gerührt. Im Anschluß wurden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Es wurde das Selenolat (**11a**) als farbloser Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H – NMR** (THF/*C*<sub>6</sub>*D*<sub>6</sub>):  $\delta = -98$

Das Selenolat **11a** wurde in THF aufgenommen und auf -78°C abgekühlt. Dazu wurden 0.26 mL (2 mmol) *t*Butylnitrit gegeben, wobei sich die Lösung augenblicklich tiefrot einfärbte. Die im Anschluß durchgeführte <sup>77</sup>Se-NMR-Untersuchung der Reaktionslösung in THF bei Raumtemperatur zeigte eine Resonanz bei 635 ppm. Für das Diselenid **11c** wird in der Literatur eine Chemische Verschiebung von 359 ppm in *C*<sub>6</sub>*D*<sub>6</sub> angegeben [115].

**<sup>77</sup>Se – NMR** (THF/*C*<sub>6</sub>*D*<sub>6</sub>):  $\delta = 635$  [359 (*C*<sub>6</sub>*D*<sub>6</sub>), [115]]

**ESR-Experiment** Aus 0.11g (0.19 mmol) **11c** wurde wie oben beschrieben **11a** dargestellt, in 0.5 mL *n*-Pentan aufgenommen und in ein ESR-Röhrchen gefüllt. Dieses wurde bei -78°C gelagert. Erst direkt vor der Messung wurden 0.26 mL (2 mmol) *t*Butylnitrit zugegeben. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur. Es konnte keine radikalische Spezies nachgewiesen werden.

#### 5.4.9 Scrambling Experimente

*Umsetzung von Thiol 1a mit Diselenid 5c:*

In einem NMR-Röhrchen wurde eine Lösung aus 0.04 g (0.15 mmol) des Thiols **1a** in 2 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (trocken) mit 0.09 g (0.15 mmol) des Diselenids **5c** versetzt und direkt im Anschluß NMR-spektroskopisch untersucht.

direkt nach der Umsetzung:

<sup>77</sup>Se – NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1 (Selenol **5a(H)**), 393 (Diselenid **5c**)

nach zwei Tagen:

<sup>77</sup>Se – NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1 (Selenol **5a(H)**), 393 (Diselenid **5c**) (ca. 1 : 1)

nach 9 Tagen:

<sup>77</sup>Se – NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 393 (Diselenid **5c**)

nach 14 Tagen:

<sup>1</sup>H – NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.13 (Thiol **1a**), 0.17, 0.36 (Diselenid **5c**) (0.7 : 2 : 1)

*Umsetzung von Thiol **1a** und Diselenid **5c** mit <sup>t</sup>Butylnitrit:*

In einem NMR-Röhrchen wurde eine Lösung aus 0.04 g (0.15 mmol) des Thiols **1a** und 0.09 g (0.15 mmol) des Diselenids **5c** in 2 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (trocken) mit 0.02 mL (0.15 mmol) <sup>t</sup>Butylnitrit versetzt und direkt im Anschluß NMR-spektroskopisch untersucht. In dem Spektrum der <sup>77</sup>Se-NMR-Messung konnte direkt nach der Umsetzung kein Signal beobachtet werden.

nach vier Tagen:

<sup>77</sup>Se – NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 393 (Diselenid **5c**); 530, 634 (Triselenid **6**) (ca. 1 : 1)

nach 9 Tagen:

<sup>77</sup>Se – NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 393 (Diselenid **5c**);

nach 14 Tagen:

<sup>1</sup>H – NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.13 (Thiol **1a**); 0.17; 0.36 (Diselenid **5c**) (0.7 : 2 : 1)

<sup>13</sup>C – NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 22.7, 34.4; 1.5, 3.4, (Thiol **1a**), 3.8, 14.2, (Diselenid **5c**)

*Umsetzung von Diselenid **5c** mit <sup>t</sup>Butylnitrit:*

In einem NMR-Röhrchen wurde eine Lösung aus 0.09 g (0.15 mmol) des Diselenids



**5c** in 2 mL  $C_6D_6$  (trocken) mit 0.02 mL (0.15 mmol)  $t$ -Butylnitrit versetzt und direkt im Anschluß NMR-spektroskopisch untersucht. In dem Spektrum der  $^{77}Se$ -NMR-Messung konnte direkt nach der Umsetzung kein Signal beobachtet werden.

$^{77}Se$  – NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 393 (Diselenid **5c**); 530, 634 (Triselenid **6**) (ca. 1 : 1)

$^1H$  – NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 0.38 (Diselenid **5c**); 1.07, 1.24

$^{13}C$  – NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 3.7, 14.2, (Diselenid **5c**); 28.7, 31.3, 82.0

*Umsetzung von Selenol **5a(H)** mit Nitrosothiol **1b**:*

Zu 0.20 g (0.76 mmol) **1a** in 2 mL  $n$ -Pentan wurden bei Raumtemperatur 0.15 mL (1.14 mmol)  $t$ -Butylnitrit gegeben und für 30 min gerührt. Im Anschluß wurden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. **1b** wurde als grüner Feststoff erhalten und in 1 mL  $C_6D_6$  (trocken) aufgenommen. Die Lösung wurde in ein NMR-Röhrchen überführt. Dazu wurde die Lösung aus 0.24 g (0.76 mmol) **5a(H)** in 1 mL  $C_6D_6$  (trocken) gegeben und NMR-spektroskopisch untersucht.

nach 5 h

$^{77}Se$  – NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 2 (Selenol **5a(H)**)

nach vier Tagen

$^{77}Se$  – NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 2 (Selenol **5a(H)**)

nach drei Wochen

$^{77}Se$  – NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 394 (Diselenid **5c**); 2 (Selenol **5a(H)**) (1 : 0.75)

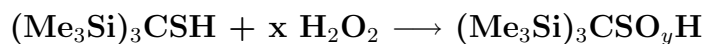
*Umsetzung des Selenolats **5a(Li)** mit Luft:*

0.5 g (1.6 mmol) des Selenolats **5a(Li)** in 5 mL  $n$ -Pentan wurden für 16 h an der Luft gerührt. Während dieser Zeit färbte sich die farblose Lösung orange-rot. Im Anschluß wurde die Reaktionslösung mittels NMR-Spektroskopie mit  $C_6D_6$ -Kapillare untersucht. Es wurde eine sehr große Anzahl Signale beobachtet. Die ungefähren Peakintensitäten sind in Klammern angegeben.

**$^{77}\text{Se}$  – NMR** ( $C_6D_6/n$ -Pentan):  $\delta = 637$  (4), 635 (3), 618 (3), 570 (2), 552 (7), 490 (1), 393 (2), 358 (1), 333 (2), 316 (1), 308 (1), 193 (1)

## 5.5 Orientierende Experimente

### 5.5.1 Umsetzungen von Tris(trimetylsilyl)methylthiol **1a** mit unterschiedlichen äquivalenten $\text{H}_2\text{O}_2$



### 5.5.2 Umsetzung von Tris(trimetylsilyl)methylthiol (**1a**) mit einem Überschuß $\text{H}_2\text{O}_2$

0.96 g (3.65 mmol) **1a** wurden in 10 mL THF gelöst. Dazu wurden 1.7 mL (32.8 mmol) 35 % -tige  $\text{H}_2\text{O}_2$  getropft. Das 2-phasige Gemisch wurde bei Raumtemperatur für 20 h gerührt. Im Anschluß wurden die Phasen getrennt, die wäßrige Phase 3 mal mit jeweils 5 mL THF gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Das Magnesiumsalz der Tris(trimetylsilyl)methylsulfonsäure wurde als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H}$  – NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 0.40$

$^{13}\text{C}$  – NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 0.3$  ( $\underline{C}H_3$ ), 44.5 ( $\underline{C}Si_3$ )

$^{29}\text{Si}$  – NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 0.4$

**MS (EI):**  $m/z = 384$  (18)  $[M]^+$ ; 312 (17)  $[M + H - 3Mg]^+$ ; 292 (42)  $[M + H - 3Mg - Me]^+$ ; 281 (13)  $[M + H - 3Mg - Me - O]^+$ ; 221 (52)  $[?]^+$ ; 133 (37)  $[?]^+$ ; 73 (100)  $(Si(CH_3)_3)^+$

### 5.5.3 Umsetzung von Tris(trimetylsilyl)methylthiol mit $\frac{1}{2}$ Äquivalent $\text{H}_2\text{O}_2$ Harnstoff-Addukt

Zu einer Lösung aus 0.5g (1.9 mmol) **1a** in 5 mL THF wurden 0.09 g (0.95 mmol) Harnstoff  $\text{H}_2\text{O}_2$  gelöst in 2 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Die Lösung wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene farblose Feststoff in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufge-

nommen und der darin schwer lösliche Harnstoff abgetrennt. Im Anschluß wurden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und ein farbloser Feststoff, der vermutlich das als Edukt eingesetzte Thiol war, erhalten.

$^1\text{H}$  – NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 0.17$

$^{13}\text{C}$  – NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 1.5$

MS (EI):  $m/z = 264$  (25)  $[TsiSH]^+$ ; 233 (42)  $[((CH_3)_3Si)_2(CH_3)SiCSNO]^+$ ; 190 (20)  $[((CH_3)_3Si)_2CS]^+$ ; 161 (71)  $[?]^+$ ; 73 (100)  $[Si(CH_3)_3]^+$

IR (KBr):  $\text{cm}^{-1} = 2551$  (s), 1252 (m), 1011 (s), 948 (s), 846 (st), 679 (m), 613 (s)

#### 5.5.4 Versuchte Darstellung des Thionitrats **14** bzw. Selenonitrats **15**

*Umsetzung des S-Nitrosothiols **1b** mit  $\text{NO}_2$ :*

0.53 g (2 mmol) des Thiols **1a** wurden bei Raumtemperatur mit 2.6 mL (20 mmol)  $t$ -Butylnitrit umgesetzt. Die Lösung färbte sich augenblicklich rot-grün. Es wurde für 15 min gerührt und im Anschluß wurden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. **1b** wurde als grüner Feststoff erhalten in 2 mL  $n$ -Pentan aufgenommen und zu dem bei  $-78^\circ\text{C}$  ausgefrorenen  $\text{NO}_2$  gegeben. Das Gemisch wurde zu Raumtemperatur erwärmt und für 4 h gerührt. Im Anschluß wurden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Es wurde ein roter Feststoff erhalten.

$^1\text{H}$  – NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 0.17$  (**1a**), 0.13 (**1b**) (2 : 1)

MS (EI):  $m/z = 264$  (19)  $[TsiSH]^+$ ; 249 (6)  $[((CH_3)_3Si)_2(CH_3)_2SiCS]^+$ ; 233 (17)  $[((CH_3)_3Si)_2(CH_3)SiCSNO]^+$ ; 190 (11)  $[((CH_3)_3Si)_2CS]^+$ ; 161 (34)  $[?]^+$ ; 73 (100)  $[Si(CH_3)_3]^+$

*Umsetzungen des Chlorselans **27** mit verschiedenen Nitriten:*

- Die NMR-Messungen der folgenden Umsetzungen erfolgten, sofern nicht anders beschrieben, an den Reaktionslösungen mit C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Kapliare.

Zu einer Lösung von 0.1 g (0.29 mmol) **27** in 5 mL THF wurden bei Raumtemperatur 0.02 g (0.29 mmol) festes Natriumnitrit gegeben. Es wurde für 14 d gerührt. Es konnte keine Umsetzung beobachtet werden.

<sup>77</sup>Se – NMR(THF/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) :  $\delta = 1140$  (**27**)

- Zu einer Lösung von 0.1 g (0.29 mmol) **27** in 5 mL THF wurden bei Raumtemperatur 0.05 g (0.29 mmol) festes Bariumnitrit gegeben. Es wurde für 14 d gerührt. Es konnte keine Umsetzung beobachtet werden.

<sup>77</sup>Se – NMR(THF/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) :  $\delta = 1140$  (**27**)

Im Anschluß wurde die Reaktionslösung für 6 h refluxiert. Es konnte keine Umsetzung beobachtet werden.

<sup>77</sup>Se – NMR(THF/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) :  $\delta = 1140$  (**27**)

- Zu einer Lösung von 0.1 g (0.29 mmol) **27** in 5 mL THF wurden bei Raumtemperatur 0.02 g (0.29 mmol) Natriumnitrit und 0.003g Kronenether (15-Krone-5) gegeben. Die Lösung wurde für 6 d gerührt. Im Anschluß wurden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde in *n*-Pentan aufgenommen, es wurde eine orange-farbene Lösung und ein grauer Feststoff erhalten. Der Feststoff wurde abgetrennt und die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

**$^{77}\text{Se}$  – NMR** ( $C_6D_6$ ) :  $\delta = 641, 541$  (Triselenid **6**), 483, 457

Im Anschluss wurde die Lösung im Ölpumpenvakuum von den flüchtigen Bestandteilen befreit.

**IR (KBr)** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2277 (s), 1954 (s), 1771 (m), 1723 (s), 1474 (m), 1443 (m), 1356 (m), 1125 (st), 1088 (st), 1038 (m), 941 (m), 857 (m), 683 (s), 598 (s), 500 (m)

*Umsetzungen des Iodselans **28** mit verschiedenen Nitriten:*

- Zu einer Lösung von 0.1 g (0.23 mmol) **28** in 5 mL THF wurden bei Raumtemperatur 0.03 g (0.22 mmol) festes Silber(I)nitrit gegeben. Es wurde für 3 d gerührt. Während dieser Zeit hatte sich die Lösung entfärbt und es war ein schwarzer Feststoff ausgefallen. Der Feststoff wurde abgetrennt, die Lösung im Ölpumpenvakuum von den flüchtigen Bestandteilen befreit. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten, der in  $C_6D_6$  aufgenommen wurde. Direkt im Anschluß wurde eine  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Untersuchung durchgeführt. Es wurde ein einziges Signal bei 700 ppm beobachtet. Die Messung wurde nach zwei Tagen wiederholt. Als Hauptprodukt wurden nun durch  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Untersuchung das Triselenid **6** (634, 552) (ca. 90 %) identifiziert, neben einer Reihe anderer selenhaltiger Spezies.

**$^{77}\text{Se}$  – NMR** ( $C_6D_6/\text{THF}$ ):  $\delta = 623; 634, 552$  (**6**), 446, 393 (Diselenid **5c**)

Der schwarze Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum von verbliebenem Lösungsmittel befreit und in  $\text{CDCl}_3$  gelöst. Im Bereich zwischen 0 und 1 ppm wurde im Spektrum der  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchung eine Vielzahl von Signalen beobachtet.

**$^1\text{H}$  – NMR** ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 0.10, 0.102, 0.105, 0.85, 0.877, 0.883, 0.91, 0.94$

- Zu einer Lösung von 0.1 g (0.23 mmol) **28** in 5 mL *n*-Pentan wurden bei Raumtemperatur 0.04 mL (0.29 mmol) *t*-Butylnitrit gegeben. Es wurde für 16 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

**$^{77}\text{Se}$  – NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$ ):  $\delta = 1335.7$

Die flüchtigen Bestandteile wurden im Anschluß im Ölpumpenvakuum entfernt. Das während der Reaktion entstandene elementare  $\text{I}_2$  wurde durch Sublimation beseitigt. Der erhaltene farblose Feststoff wurde in  $\text{C}_6\text{D}_6$  aufgenommen. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wies eine Reihe von Signalen (Singulets) im Bereich zwischen 0 und 1 ppm auf, das Signal des Hauptproduktes (ca. 70 %) wurde bei einer Chemischen Verschiebung von 0.28 ppm beobachtet.

**$^1\text{H}$  – NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.11, 0.28, 0.29, 0.61, 0.66, 0.77, 0.79, 0.80$

Da die Probelösung nur eine geringe Konzentration des farblosen Feststoffs enthielt, war die Auflösung des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums unzureichend, und es konnte nur ein Signal sicher beobachtet werden.

**$^{13}\text{C}$  – NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.4$

**MS (EI):**  $m/z = 160$  (19), 112 (100), 96 (59), 80 (22), 55 (16)

- Zu einer Lösung von 0.2 g (0.46 mmol) **28** in 5 mL THF wurden bei Raumtemperatur 0.05 g (0.23 mmol) Bariumnitrit gegeben. Es wurde für 16 h gerührt.

**$^{77}\text{Se}$  – NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$ ):  $\delta = 649$

Zu einer Lösung von 0.2 g (0.46 mmol) **28** in 5 mL THF wurden bei Raumtemperatur eine wäßrige Lösung von 0.05 g (0.23 mmol) Bariumnitrit gegeben.

Die Lösung wurde für 3 h refluxiert. Während dieser Zeit färbte sich die organische Phase braun. Die Phasen wurden getrennt. Die organische Phase wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

**$^{77}\text{Se}$  – NMR** ( $C_6D_6$ /THF):  $\delta = 831, 552$



## 5.6 Umsetzungen von Thio- und Selenonitriten mit 1,3-Dienen

### 5.6.1 Umsetzungen von S-Nitroso-[tris(trimethylsilyl)methyl]thiol (**1b**) mit verschiedenen 1,3-Dienen

*Umsetzung mit Cyclopenta-1,3-dien:*

Zu 0.25 mL des Cyclopenta-1,3-diens, bei 0°C, wurden 0.74 g (2.5 mmol) **1b** zugegeben und 3 h gerührt. Im Anschluß wurde die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt, die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Es wurde ein bräunliches Öl erhalten.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) zeigte im Trisylbereich eine Vielzahl von Signalen die folgenden Produkten zugeordnet werden konnten: TsiH (0.13), TsiSNO (0.14), TsiSH (0.18, 0.89), TsiSMe (0.25, 1.98), TsiS<sub>4</sub>Tsi (0.28).

Weitere, bisher nicht zugeordnete Signale, wurden bei Verschiebungen von 0.08, 0.09, 0.11, 0.19, 0.21, 0.28, 5.44, 5.90 ppm beobachtet.

*Umsetzung mit Cyclohexa-1,3-dien:*

Zu 0.25 mL des Cyclohexa-1,3-diens, welches auf 0°C abgekühlt vorlag, wurden 0.74 g (2.5 mmol) **1b** zugegeben und 3 h gerührt. Im Anschluß wurde die Lösung zu Raumtemperatur erwärmt und die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum beseitigt. Es wurde ein bräunliches Öl erhalten.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) zeigte im Trisylbereich eine Vielzahl von Signalen von denen ein Großteil wie folgt zugeordnet werden konnte:  $\delta$  TsiH (0.13), TsiSNO (0.14), 0.18, TsiSH (0.89), 0.25, TsiSMe (1.98), TsiS<sub>4</sub>Tsi (0.28).

$^1\text{H} - \text{NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta =$  0.08, 0.09, 0.11, 0.13, 0.14, 0.18, 0.19, 0.21, 0.25, 0.28, 0.89, 1.98, 5.44, 5.90

### 5.6.2 Umsetzung des S-Nitroso-[tris(trimethylsilyl)methyl]thiol (**1b**) mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien

*2,3-Dimethyl-4-(tris-(trimethylsilylmethyl)sulfanyl)-but-2-enaloxim (**17**):*

1.1 g (3.8 mmol) **1b** wurden bei Raumtemperatur mit 2 mL (17.3 mmol) 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (98 %-ig) versetzt und für 3 d gerührt. Nachdem die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt worden waren, wurde ein gelbes Öl erhalten. Aus dem in *n*-Pentan aufgenommenen Öl fielen 1 g (72 %) des 2,3-Dimethyl-4-(tris-(trimethylsilylmethyl)sulfanyl)-but-2-enal-oxims (**17**) als farbloser Feststoff aus. Es wurde aus *n*-Pentan kristallisiert.

**<sup>1</sup>H – NMR** (*C*<sub>6</sub>*D*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.24 (*s*, *Si* – *CH*<sub>3</sub>), 1.67 (*s*, *CH*<sub>3</sub>), 2.10 (*s*, *CH*<sub>3</sub>), 3.30 (*s*, *CH*<sub>2</sub>), 8.24 (*s*, *CH*), 8.08 (*s* (breit), *OH*)

**<sup>13</sup>C – NMR** (*C*<sub>6</sub>*D*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 2.78 (*s*, *Si* – *CH*<sub>3</sub>), 11.44 (*s*, *Si*<sub>3</sub>*CS*), 13.68 (*s*, *CH*<sub>3</sub>), 18.10 (*s*, *CH*<sub>3</sub>), 39.15 (*s*, *CH*<sub>2</sub>), 136 (*s*, *q*), 149,80 (*s*, *CH*)

**MS (CI):** *m/z* = 376 [*M* + *H*]<sup>+</sup>

**EA:** *C*<sub>16</sub>*H*<sub>37</sub>*NOSSi*<sub>3</sub> (*M* = 375) C 50.91 (ber. 51.14), H 10.06 (ber. 9.92), N 3.9 (ber. 3.73), S 7.8 (ber. 8.53)

**FP:** 145°C

### 5.6.3 Umsetzung des S-Nitroso-[tris(trimethylsilyl)methyl]thiol (**1b**) mit Vinylpyridin

*Tris-(trimethylsilylmethyl)sulfanyl)-p-pyridyloxim (**18**):*

Zu 0.5 g (1.7 mmol) **1b** wurden 1 ml (9.3 mmol) *p*-Vinylpyridin gegeben und für 14 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung gelblich färbte. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Ölpumpenvakuum entfernt. Das erhaltene braune Öl wurde in *n*-Pentan aufgenommen, wobei 0.6 g (89 %) des farblosen Feststoffs **18** ausfielen. Kristallisation erfolgte aus *C*<sub>6</sub>*D*<sub>6</sub>.

**$^1\text{H}$  – NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.30$  (*s*,  $\text{Si} - \text{CH}_3$ ),  $4.02$  (*s*,  $\text{CH}_2$ ),  $7.62$  (*d*,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.6$ ,  $\text{CH}$ ),  $8.46$  (*d*,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.5$ ,  $\text{CH}$ ),  $10.89$  (*s* breit,  $\text{OH}$ )

**$^{13}\text{C}$  – NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.8$  (*s*,  $\text{Si} - \text{CH}_3$ ),  $27.7$  (*s*,  $\text{CH}_2$ ),  $121.1$  (*s*,  $\text{CH}$ ),  $149.8$  (*s*,  $\text{CH}$ )

**MS (EI)**:  $m/z = 398$  (2) ( $M$ )<sup>+</sup>;  $263$  (10) ( $\text{TsSiS}$ )<sup>+</sup>;  $233$  (2) ( $\text{TsSiS} - 2\text{CH}_3$ )<sup>+</sup>;  $217$  (13) (?)<sup>+</sup>;  $190$  (12) ( $\text{TsSiS} - 3\text{CH}_3$ )<sup>+</sup>;  $175$  (26) ( $\text{TsSiS} - 4\text{CH}_3$ )<sup>+</sup>;  $85$  (8) ( $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}$ )<sup>+</sup>;  $73$  (100) ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )<sup>+</sup>

**EA**:  $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{OSSi}_3$  ( $M = 398$ ) C 50.66 (ber. 51.26), H 8.42 (ber. 8.54), N 6.99 (ber. 7.04), S 7.97 (ber. 8.04)

**FP**:  $130^\circ\text{C}$

#### 5.6.4 Umsetzungen der S-Nitrosothiole **2b**, **3b** und **4b** mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien

*Umsetzung von S-Nitroso-[pentafluorphenyl]-thiol (**2b**):*

Zu 1.2 g (6.1 mmol) des bei  $-24^\circ\text{C}$  vorgelegten Thiols **2a** wurden 1.6 mL (12.2 mmol) *t*-Butylnitrit zugegeben. Die Lösung färbte sich augenblicklich rot, es war aber keine Gasentwicklung zu beobachten. Nach 5 min wurden 2 mL (17.3 mmol) des 2,3-Dimethylbuta-1,3-diens zugetropft. Es wurde für 6 h bei  $-10^\circ\text{C}$  gerührt, während dieser Zeit färbte sich die Lösung gelb. Im Anschluß wurde für weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachfolgend wurden die flüchtigen Bestandteile in Ölpumpenvakuum entfernt. Es wurde ein braunes Öl erhalten. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) zeigte Signale die mindestens 4 verschiedenen Produkten zugeordnet werden konnten. Als Hauptprodukt ( $> 99\%$ ) hatte sich das Disulfid (**2c**) gebildet.

**$^{19}\text{F}$  – NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -160.8$  (*m*),  $-149.1$  (*m*),  $-132.5$  (*m*)

**MS (EI)**:  $m/z = 398$  (18) ( $(\text{C}_6\text{F}_5\text{S})_2$ )<sup>+</sup>;  $200$  (100) ( $\text{C}_6\text{F}_5\text{S}$ )<sup>+</sup>;  $180$  (12) ( $\text{C}_6\text{F}_4\text{S}$ )<sup>+</sup>;  $168$  (57) ( $\text{C}_6\text{F}_4$ )<sup>+</sup>

*Umsetzung von S-Nitroso-[2-(4,4-dimethyl2-oxazolinyl)phenyl]thiolat (3b):*

Zu 0.3 g (1.46 mmol) des bei Raumtemperatur vorgelegten Thiolats **3a** in 5 mL *n*-Pentan wurden 1.9 mL (14.6 mmol) *t*-Butylnitrit zugegeben. Die Lösung färbte sich augenblicklich rot-grün, es wurde 4 mL 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien zugegeben und für 3 d gerührt. Während dieser Zeit färbte sich die Lösung gelb. Im Anschluß wurden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten und in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> aufgenommen. Im Spektrum der <sup>13</sup>C-NMR-Untersuchung konnte das Signal des Imidkohlenstoffs (149 ppm) nicht beobachtet werden.

**<sup>13</sup>C – NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.4, 28.3, 28.5, 69.0, 78.4, 125.3, 126.1, 126.3, 130.1, 131.2, 139.8, 160.5

*Umsetzung von S-Nitroso-[1,2-carbaboranyl]-1-thiol (4b):*

Zu 0.1g (0.6 mmol) des bei -10°C vorgelegten Thiols **4a** in 1 mL Toluol wurden 0.38 mL (3.0 mmol) *t*-Butylnitrit zugegeben. Die Lösung färbte sich augenblicklich grün, es wurde 1 mL 2,3-Dimethylbuta-1,3-diens zugegeben und für 12 h gerührt. Während dieser Zeit erwärmt sich die Lösung zu Raumtemperatur und färbte sich gelb. Im Anschluß wurden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Es wurde ein beinahe farbloser Feststoff erhalten.

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) wurde ein Vielzahl von Signalen beobachtet, von denen einige einem Oxim zugeordnet werden könnten: δ 1.3 (CB), 13.2, 17.7, 18.1, 29.2, 65.1 (CB), 66.7(CB), 138.9, 142.0. <sup>1</sup>

Im <sup>11</sup>B-NMR wurde nur ein vierfach aufgespaltenes Signal mit einer, verglichen mit dem Thiol, stark vergrößerten Linienbreite erhalten.

**<sup>11</sup>B – NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -1.4, -4.2, -9.1, -12.7.

---

<sup>1</sup>CB = Kohlenstoffe im Gerüst des Carborans

### 5.6.5 Kontrollexperimente

*Umsetzung von <sup>t</sup>Butylnitrit mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien:*

Zu 0.8 mL (6.2 mmol) <sup>t</sup>Butylnitrit wurden bei Raumtemperatur 2 mL (17.3 mmol) des Diens gegeben und für 24 d gerührt. Im Anschluß wurde das Reaktionsgemisch in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Eine Umsetzung konnte nicht beobachtet werden.

*Umsetzung von **5a(Li)** mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien:*

Zu 0.14 g (0.43 mmol) des Selenolats (**5a(Li)**) wurden bei Raumtemperatur 1 mL (8.7 mmol) des Diens gegeben und für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluß wurde die Reaktionslösung mit C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> versetzt und die Produkte durch NMR-Untersuchung charakterisiert. Eine Umsetzung konnte nicht beobachtet werden. <sup>1</sup>H – NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.25 (s), 0.35 (s, Diselenid (**5c**)), 0.46 (s, Selenolat (**5a(Li)**)), 1.82 (s, CH<sub>3</sub> des Diens), 4.91 (s, CH), 5.02 (s, CH)

### 5.6.6 Umsetzung von **5b** mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien

*Umsetzungen ausgehend vom Selenolat **5a(Li)**:*

0.41 g (1.3 mmol) des Selenolats **5a(Li)** wurden in 3 mL (26.0 mmol) 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien gelöst und auf -10°C abgekühlt. Dazu wurden 0.2 mL (1.6 mmol) <sup>t</sup>Butylnitrit in jeweils 2 µL Portionen innerhalb von 1h zugegeben. Es wurde für weitere 3h gerührt und im Anschluß zu Raumtemperatur erwärmt. Nachdem die flüchtigen Bestandteile in Ölpumpenvakuum entfernt worden waren, wurde das so erhaltene rote Öl in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Als Hauptprodukt hatte sich das Diselenid **5a2** gebildet, eine Umsetzung mit dem Dien konnte nicht beobachtet werden.

<sup>1</sup>H – NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) : δ = 0.37; Lit: [117]: δ = 0.37 (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)

0.41 g (1.3 mmol) des Selenolats (**5a(Li)**) wurden in 2 mL (17.3 mmol) 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien gelöst und in jeweils 2 µL Portionen innerhalb von 1h zu

0.2 mL (1.6 mmol) des auf  $-30^{\circ}\text{C}$  abgekühlten *t*Butylnitrits gegeben. Es wurde für weitere 2 h gerührt. Im Anschluß wurde das Reaktionsgemisch zu Raumtemperatur erwärmt und für weitere 18 h gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Ölpumpenvakuum entfernt, das so erhaltene rote Öl in  $\text{C}_6\text{D}_6$  aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Als Hauptprodukt hatte sich das Diselenid (**5c**) gebildet, eine Umsetzung mit dem Dien wurde nicht beobachtet.

0.1 g (0.32 mmol) des Selenolats (**5a(Li)**) wurden in 2 mL (17.3 mmol) 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien gelöst und auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Dazu wurden 0.4 mL (0.32 mmol) *t*Butylnitrit in jeweils 2  $\mu\text{L}$  Portionen innerhalb von 1 h zugegeben und für weitere 5 h gerührt. Im Anschluß wurde das Reaktionsgemisch zu Raumtemperatur erwärmt und für weitere 18 h gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile in Ölpumpenvakuum wurde das so erhaltene rote Öl in  $\text{C}_6\text{D}_6$  aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Als Hauptprodukt hatte sich das Diselenid (**5c**) gebildet, eine Umsetzung mit dem Dien konnte nicht beobachtet werden.

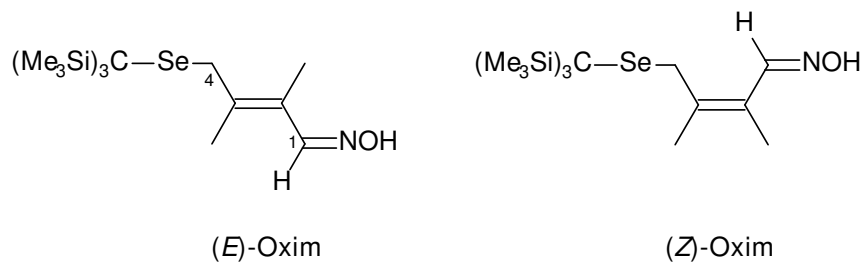
$^1\text{H}$  – NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.37$

*Umsetzungen ausgehend vom Selenol 5a(H)*

*2,3-Dimethyl-4-(tris-(trimethylsilylmethyl)selenyl)-but-2-enal oxim (19):*

Zu einer Lösung aus 1.0 g (3.2 mmol) des Selenols (**5a(H)**) in 10 ml *n*-Pentan wurden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  4.1 mL (32 mmol) *t*Butylnitrit gegeben, wobei sich die Lösung rot anfärbte, und nach 5 min 1 mL (8.7 mmol) des Diens zugegeben. Die Lösung wurde für 5 d bei  $-60^{\circ}\text{C}$  gerührt und im Anschluß langsam zu Raumtemperatur erwärmt. Nachdem die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt worden waren, wurde das erhaltene rote Öl in 5 mL *n*-Pentan aufgenommen. Aus der roten Lösung fiel ein farbloser Feststoff aus und wurde abgetrennt. Die *n*-Pentan lösliche Fraktion wurde im Ölpumpenvakuum von den flüchtigen Bestandteilen befreit und säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ , *n*-Pentan/Ethylacetat (95/5)) gereinigt und die Produkte der jeweiligen Fraktionen durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Die 2. Fraktion (farblos) enthielt die Titelverbindung in zwei isomeren For-

men<sup>1</sup> und eine weitere Komponente (0.19 ppm, <sup>1</sup>H-NMR) im Verhältnis 2 (E) : 1.5 (Z) : 1.



(E)-Oxim:

**<sup>1</sup>H – NMR** [400 MHz,  $C_6D_6$ ,  $\delta$  ( $C_6HD_5$ ) = 7.15]:  $\delta$  = 0.25 (s, 27 H,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 1.68 (q,  $J$  = 1.3 Hz, 3 H, 3- $\text{CH}_3$ ), 2.09 (br. m,  $J$  = 1.3 Hz, 3 H, 2- $\text{CH}_3$ ), 3.43 [br. 's', Satelliten durch  $^2J(\text{Se},\text{H})$  = 4.3 Hz, 2 H, H-4], 7.39 (br. s, 1 H, OH), 8.20 (s, 1 H, N-OH). NOE-Differenz-Spektrum: 2- $\text{CH}_3 \rightarrow$  H-4, H-1 (schwach); 3- $\text{CH}_3$  H-1,  $\rightarrow$  H-4. -

**<sup>13</sup>C – NMR** [101 MHz,  $C_6D_6$ ,  $\delta$  = 128.0]:  $\delta$  = 3.1 ( $\text{CH}_3$ 3,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 8.0 (quat. C,  $\text{Si}_3\text{CSe}$ ), 13.7 ( $\text{CH}_3$ , 2- $\text{CH}_3$ ), 18.0 ( $\text{CH}_3$ , 3- $\text{CH}_3$ ), 31.9 ( $\text{CH}_2$ , C-4), 128.1 (quat, C, C-2 oder C-3), 136.7 (quat. C, C-3 oder C-2), 149.9 (CH,  $^1J(\text{C},\text{H})$  = 163 Hz, C-1).

(Z)-Oxim:

**<sup>1</sup>H – NMR** [400 MHz,  $C_6D_6$ ,  $\delta$  ( $C_6HD_6$ ) = 7.15]:  $\delta$  = 0.23 (s, 27 H,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 1.78 (q,  $J$  = 0.9 Hz, 3 H, 3- $\text{CH}_3$ ), 1.84 (br. m,  $J$  = 0.9 Hz, 3 H, 2- $\text{CH}_3$ ), 3.47 [br. s, Satelliten

<sup>1</sup>Die Zuordnung der NMR-Signale erfolgte mit Hilfe der Techniken DEPT-135, H,H-COSY, H,C-HSQC und H,C-HMBC. Die chemischen Verschiebungen um  $\delta$  = 128 der in den eindimensionalen  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektren nicht sichtbaren quaternären Kohlenstoffatome wurden dem HMBC-Spektrum entnommen, dem ebenfalls die  $^1J(\text{C},\text{H})$ -Werte der Oxim-Kohlenstoffatome entstammen. Letztere wurden verglichen mit  $^1J(\text{C},\text{H})$  von Benzaldehyd-oxim (Aldrich),  $^1J(\text{C},\text{H})$  = 164.5 Hz (Lösungsmittel  $C_6D_6$ ). Zur Bestimmung der Konfigurationen der CC-Doppelbindungen wurden NOE-Differenzspektren aufgenommen (gesättigtes Signal  $\rightarrow$  verstärktes Signal).

durch  $^2J(\text{Se},\text{H}) = 4.7 \text{ Hz}$ , 2 H, H-4], 7.39 (br. s, 1 H, OH), 8.51 (s, 1 H, N-OH).  
NOE-Differenz-Spektrum: 2-CH<sub>3</sub> → H-1 (schwach), 3-CH<sub>3</sub> → H-4.

**$^{13}\text{C}$  – NMR** [101 MHz,  $C_6D_6$ ,  $\delta = 128.0$ ]:  $\delta = 3.1$  (CH<sub>3</sub>, Me<sub>3</sub>Si), 9.2 (quat. C, Si<sub>3</sub>CSe), 13.8 (CH<sub>3</sub>, 2-CH<sub>3</sub>), 19.9 (CH<sub>3</sub>, 3-CH<sub>3</sub>), 29.8 (CH<sub>2</sub>, C-4), 128.3 (quat. C, C-2 oder C-3), 136.2 (quat. C, C-3 oder C-2), 149.8 (CH,  $^1J(\text{C},\text{H}) = 161 \text{ Hz}$ , C-1).

**$^{77}\text{Se}$  – NMR** ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 223, 240$

**MS (CI)**:  $m/z = 424$  [M + H]<sup>+</sup>

*Tris(trimethylsilylmethyl)-4,5-dimethyl-3,6-dihydro-[1,2]oxazin-2-selan (20)*:

0.41 g (1.3 mmol) des Selenolats **5a(Li)** wurden in 2 mL (17.3 mmol) 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien gelöst in eine Belichtungsapparatur gegeben und auf -78°C abgekühlt. Die Lampe wurde auf -40°C gekühlt. Die Belichtung wurde gestartet und 0.2 mL (1.6 mmol) *t*-Butylnitrit in 5 mL *n*-Pentan wurden langsam zugetropft. Es wurde für 1.5 h belichtet und im Anschluß zu Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionslösung wurde mittels  $^{77}\text{Se}$ -NMR untersucht. Das Spektrum war schlecht aufgelöst, neben dem Di- und Triselenid **5c**, **6** konnten noch zwei weitere Signale beobachtet werden.

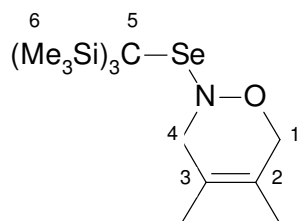
**$^{77}\text{Se}$  – NMR** ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 138.7, 191.3, 393.1$  (**5c**), 552.1, 634.4 (**6**)

Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und das erhaltene Öl säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, Pentan / Ethylacetat (95 / 5)) gereinigt. Die erhaltenen Fraktionen wurden  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch analysiert. Die beinahe farblose Fraktion enthielt die Titelverbindung. Hauptprodukt dieser Fraktion war die bisher nicht identifizierte Verbindung mit der  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebung von 0.27 ppm, ein Endprodukt der Homolyse des Selenonitrits **5b**.<sup>1</sup>

**$^1\text{H}$  – NMR** [400 MHz,  $C_6D_6$ ,  $\delta$  ( $C_6HD_6$ ) = 7.14]:  $\delta = 0.28$  (s, 27 H, Me<sub>3</sub>Si), 1.80 (s,

<sup>1</sup>Die Zuordnung der NMR-Signale des Heterocyclus erfolgte mit Hilfe der Techniken DEPT-135, H,C-HSQC und H,C-HMBC. Die Zuordnung der (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>C-Signale konnte wegen starker Fremdsignale nicht völlig zuverlässig erfolgen.





3 H, an 2-CH<sub>3</sub>), 1.76 (s, 3 H, an 3-CH<sub>3</sub>), 3.42 (s, 2H, an C-4), 3.78 (s, 2H, an C-1)

**<sup>13</sup>C – NMR** [101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ = 128.0]: δ = 3.1 (CH<sub>3</sub>, Me<sub>3</sub>Si), 7.3 (quat. C, Si<sub>3</sub>CSe), 63.3 (CH<sub>2</sub>, 1-CH<sub>3</sub>), 31.6 (CH<sub>2</sub>, 4-CH<sub>3</sub>), 16.5 (CH<sub>3</sub>, an C-2), 18.1 (CH<sub>3</sub>, an C-3) 134.2 (quat, C, C-2), 127.9 (quat. C, C-3)

## 5.7 Darstellung der Trisylhalogensulfane **21**, **22** und **23**

### 5.7.1 Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)methylthiol (**1a**) mit Thionylchlorid

*Chlor-tris(trimethylsilyl)methylsulfan* (**21**):

Zu einer Lösung aus 0.7 g (2.66 mmol) des Thiols (**1a**) in 10 ml Diethylether wurden bei 0°C 0.2 mL (2.66 mmol) SOCl<sub>2</sub> gegeben und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Die farblose Lösung verfärbte sich augenblicklich gelb. Im Anschluß wurden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Die Titelverbindung **22** wurde als gelber Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H – NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.22 (s, CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C – NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 2.3 (s, SiCH<sub>3</sub>); 25.6 (s, Si<sub>3</sub>C)

**MS(EI)**: m/z = 264 (2) [TsiSH]<sup>+</sup>; 249 (2) [TsiS – 1CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>; 233 (4) [TsiS – 2CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>; 217 (11) [?]; 190 (21) [TsiS – 3CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>; 175 (22) [TsiS – 4CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>; 161 (10) [TsiS – 5CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>; 85 (9) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiC]<sup>+</sup>; 73 (100) [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

**MS(FD)**: m/z = 590 (2.5) [TsiS<sub>4</sub>Tsi]<sup>+</sup>; 298 (100) [TsiSCL]<sup>+</sup>; 264 (1) [TsiSH]<sup>+</sup>; 246 (2) [?]<sup>+</sup>; 232 (7.5) [TsiS – 2CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>; 217 (2.5) [?]

**EA**: C<sub>10</sub>H<sub>27</sub>Si<sub>3</sub>SCl (M = 298 g/mol): C 40.04 (ber. 40.28), H 9.08 (ber. 9.10), S 9.48 (ber. 10.72), Cl 11.48 (ber. 11.85)

**IR (KBr)** (cm<sup>-1</sup>): 322.2 (s), 379.1 (s), 486.1 (st), 617.3 (s), 668.4 (m), 780.3 (s), 854.6 (sst, breit), 1010.8 (m), 1101.5 (s), 1257.7 (m), 1414.0 (s, breit)

**FP** : 152°C

**Ausbeute**: 0.65 g (82 %)

### 5.7.2 Umsetzung von Chlor-tris(trimethysilyl)methylsulfan (**21**) mit NaBr

*Brom-tris(trimethysilyl)methylsulfan* (**22**):

Zu einer Lösung aus 0.5 g (1.68 mmol) von **21** in 10 ml Diethylether wurden bei Raumtemperatur 0.26 g (2.5 mmol) NaBr (Feststoff) gegeben und 10 d gerührt. Nachfolgend wurde unumgesetztes NaBr abgetrennt und anschließend die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Ein bräunlicher Feststoff, ein Gemisch aus **21** und **22**, wurde erhalten.

**<sup>1</sup>H – NMR** ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 0.22 (6.4 %, TsiH, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.29 (TsiSH 10.2%, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.22 (40.2 %, s, **21**), 0.23 (35.6 %, s, **22**), 0.33 (7.6 %, s, TsiS<sub>3</sub>Tsi)

**<sup>13</sup>C – NMR** ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 1.5 (s, TsiSH), 3.4 (s, TsiH), 2.26 (s, **22**), 2.27 (s, **21**), 3.2(s, TsiS<sub>4</sub>Tsi)<sup>1</sup>

**EA**:  $C_{10}H_{27}BrSSi_3$  (M = 343 g/mol): C 37.57 (ber. 34.96), H 8.41 (ber. 7.92), Br 7.88 (ber. 23.26), Cl 4.36, S 9.88 (ber. 9.33),

**IR (KBr)** (cm<sup>-1</sup>): 377.1 (s), 403 (s), 486.1 (st), 616.3 (m), 663.6 (m), 850.7 (sst, breit), 1024.3 (m), 1098.6 (m), 1259.7 (st), 1412.1 (s, breit)

### 5.7.3 Umsetzung von Tris(trimethysilyl)methylthiol (**1a**) mit elementarem Iod

*Iod-tris(trimethysilyl)methylsulfan* (**23**):

Zu einer Lösung aus 0.26 g (0.98 mmol) des Thiols (**1a**) in 5 ml THF wurden 0.7 g (2.75 mmol) Iod gegeben und 90 min bei Raumtemperatur gerührt. Die anfänglich braune Lösung färbte sich während dieser Zeit violett. Dann wurden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wurde säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, *n*-Pentan) gereinigt. Die 2. Fraktion enthielt

<sup>1</sup>Signale der quartären Kohlenstoffatome konnten nicht beobachtet werden

die Titelverbindung als violetten Feststoff. Kristallisation aus *n*-Pentan lieferte **23** als violette Einkristalle.

**$^1\text{H}$  – NMR** ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 0.25$  (s,  $\text{CH}_3$ )

**$^{13}\text{C}$  – NMR** ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 2.1$  (s,  $\text{SiCH}_3$ ); 53.3 (s,  $\text{Si}_3\text{C}$ )

**MS(EI)**:  $m/z = 390$  (5)  $[M]^+$ ; 375 (2)  $[M - \text{CH}_3]^+$ ; 263 (28.7)  $[M - I]^+$ ; 233 (22)  $[M - \text{Cl} - 2\text{CH}_3]^+$ ; 217 (23)  $[?]$ ; 190 (9)  $[M - I - \text{SiMe}_3]^+$ ; 175 (19)  $[M - I - \text{SiMe}_3, -\text{CH}_3]^+$ ; 161 (40)  $[?]$ ; 85 (10)  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiC}]^+$ ; 73 (100)  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$

**EA**:  $C_{10}H_{27}ISi_3$  ( $M = 390$  g/mol): C 31.82 (ber. 30.75), H 6.78 (ber. 6.97), S 8.22 (ber. 8.21)

**IR (KBr)** ( $\text{cm}^{-1}$ ) 636 (m), 659 (m), 678 (m), 778 (sst, breit), 849 (m), 1019 (s), 1100 (s), 1252 (st), 1262 (st), 1384 (s), 1401 (s), 1407 (s)

**UV-VIS** ( $n - \text{Pentan}$ ,  $20^\circ\text{C}$ )  $\lambda$  ( $\log \epsilon$ ): 210 (3.83); 262 (3.66); 508 (1.68)

**FP**:  $111.5^\circ\text{C}$

**Ausbeute**: 0.34 g (89 %)

## 5.8 Umsetzungen des Iodsulfans **23** mit zyklischen Thioharnstoffderivaten

### 5.8.1 Umsetzung von Iod-tris(trimethylsilyl)methylsulfan (**23**) mit 6-n-Propylthiouracil (PTU)

*2-Tris(trimethylsilyl)disulfanyl-6-propyl-3H-pyrimidin-4-on* (**24**):

Zu einer Lösung aus 0.39 g (1.0 mmol) des Iodsulfans (**23**) in 9 ml Toluol wurden 0.28 ml (2 mmol) Triethylamin und 0.17g (1 mmol) PTU gegeben. Die Lösung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt, während dieser Zeit färbte sie sich von violett nach gelb. Das ausgefallene Triethylammoniumiodid wurde abgetrennt, die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt, der verbleibende Feststoff säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ , *n*-Pentan/Ethylacetat 2/1) gereinigt. Die 2.

Fraktion enthielt die Titelverbindung (**24**) als farblosen Feststoff, der aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / *n*-Pentan (1/1) umkristallisiert, farblose Einkristalle bildete.

**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.19$  (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ); 0.75 (t,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 14.7$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 1.56 (m,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.5$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 2.29 (t,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.7$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 6.01 (s, CH)

**$^{13}\text{C}$ -NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.6$  (s,  $\text{SiCH}_3$ ); 3.1 (s,  $\text{C}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ ); 22.6 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 21.2 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 39.2 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 109.5 (s,  $\text{NCCC}$ ); 160.62 (s, CH); 163.3 (s, CO); 168.7 (s, CSNN)

**MS(EI)**:  $m/z = 432$  (2)  $[\text{M}]^+$ ; 263 (9)  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CS}]^+$ ; 190 (10)  $[(\text{Me}_6\text{Si}_2)\text{CS}]^+$ ; 175 (27.5)  $[(\text{Me}_5\text{Si}_2)\text{CS}]^+$ ; 161 (29)  $[(\text{Me}_4\text{Si}_2)\text{CS}]^+$ ; 104 (6)  $[\text{?}]$ ; 85 (8)  $[(\text{Me}_3\text{Si}_2)\text{CS}]^+$ ; 73 (100)  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$

**EA**:  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{Si}_3\text{S}_1\text{N}_2\text{O}_1$  ( $M = 432$  g/mol): C 47.02 (ber. 47.29); H 8.28 (ber. 8.38); N 5.9 (ber. 6.47); S 14.27 (ber. 14.81)

**FP** : 131°C

**Ausbeute**: 0.32 g (73 %)

### 5.8.2 Umsetzung von Iod-tris(trimethylsilyl)methylsulfan (**23**) mit 6-Methylthiouracil (MTU)

*2-Tris(trimethylsilyl)-6-propyl-3H-pyrimidin-4-on* (**25**):

Zu einer Lösung aus 0.11 g (0.27 mmol) des Iod-tris(trimethylsilyl)methylsulfans (**23**) in 5 ml Toluol wurden 0.08 ml (0.54 mmol) Triethylamin und 0.04g (0.27 mmol) MTU gegeben. Die Lösung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt, während dieser Zeit änderte sich deren Farbe von violett nach gelb. Das ausgefallene Triethylammoniumiodid wurde abgetrennt, die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wurde säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ , *n*-Pentan/Ethylacetat 2/1) gereinigt. Die 2. Fraktion enthielt **25**, welches aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /*n*-Pentan (1/1) farblose Kristalle bildete.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.28$  (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ); 3.01 (s,  $\text{CH}_3$ ); 6.25 (d,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 1$ , CH), 7.05 (d,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 1$ , NH)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.8$  (s,  $\text{SiCH}_3$ ); 3.1 (s,  $\text{C}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ ); 33.5 (s,  $\text{NCCH}_3$ ); 123.9 (s, CH);

**MS(EI)**:  $m/z = 404$  ( $<2$ )  $[\text{M}]^+$ ; 398 ( $<2$ )  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ ; 263 (8)  $[(\text{Me}_3)\text{Si}_3\text{CS}]^+$ ; 190 (8)  $[(\text{Me}_6\text{Si}_2)\text{CS}]^+$ ; 175 (18)  $[(\text{Me}_5\text{Si}_2)\text{CS}]^+$ ; 85 (29)  $[(\text{Me}_3\text{Si}_2)\text{CS}]^+$ ; 73 (100)  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$

**EA**:  $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{Si}_3\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_1$  ( $\text{M} = 404$  g/mol): C 43.90 (ber. 44.55); H 7.71 (ber. 7.92); N 6.5 (ber. 6.93); S 14.96 (ber. 27.84)

**FP** :  $156^\circ\text{C}$

**Ausbeute**: 0.09 g (80 %)

### 5.8.3 Umsetzung von Iod-tris(trimethylsilyl)methylsulfan (**23**) mit Methimazol (MMI)

*1-(N-Methylimidazolyl)-2-tris(trimethylsilyl)disulfid* (**26**):

Zu einer Lösung aus 0.19 g (0.49 mmol) des Iodsulfans (**23**) in 3 ml Toluol wurden 0.14 ml (0.98 mmol) Triethylamin und 0.06g (0.49 mmol) MMI gegeben. Die Lösung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt, während dieser Zeit färbte sie sich von violett nach gelb. Das entstandene Triethylammoniumiodid wurde abgetrennt, die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wurde säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ , *n*-Pentan / Ethylacetat 2 / 1) gereinigt. Die 2. Fraktion enthielt das Produkt (**26**) als farblosen Feststoff, der aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / *n*-Pentan (1 / 1) farblose Kristalle bildete.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.06$  (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ); 3.65 (s,  $\text{CH}_3$ ); 6.86 ( $\text{d}^3\text{J}(\text{H,H}) = 1.2$ , CH); 6.90 ( $\text{d}^3\text{J}(\text{H,H}) = 1.2$ , CH)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.5$  (s,  $\text{SiCH}_3$ ); 21.5 (s,  $\text{C}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ ); 34.4 (s,  $\text{NCCH}_3$ ); 123.8 (s, NCH); 129.1(s, NCH); 141.1 (s, CSNN)

**MS(EI):**  $m/z = 376$  ( $< 2$ ) [ $M^+$ ];  $361$  ( $< 2$ ) [ $M^+ - CH_3$ ];  $263$  (3) [ $TsiS^+$ ];  $233$  (5) [ $TsiS^+ - 2CH_3$ ];  $175$  (28) [ $TsiS^+ - SiMe_3 - CH_3$ ];  $85$  (9) [ $(Me_3Si_2)CS^+$ ];  $73$  (100) [ $Si(CH_3)_3^+$ ]

**EA:**  $C_{14}H_{32}Si_3S_2N_2$  ( $M = 376$  g/mol): C 43.46 (ber. 44.67); H 8.43 (ber. 8.5); N 6.48 (ber. 7.44); S 27.18 (ber. 29.02)

**FP :** 70°C

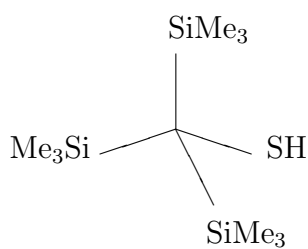
**Ausbeute:** 0.15 g (80 %)



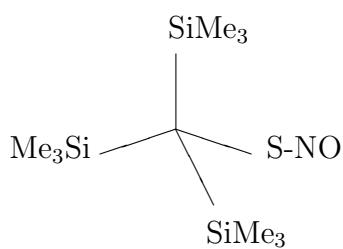


## 6 Tabellen und Verzeichnisse

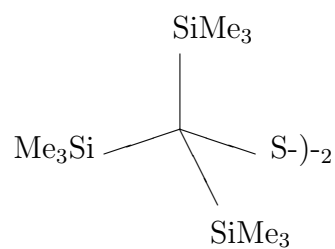
### 6.1 Verzeichnis der nummerierten Verbindungen



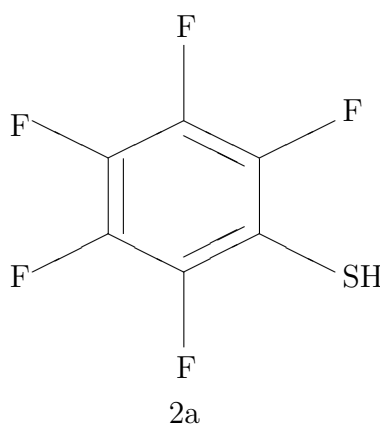
1a



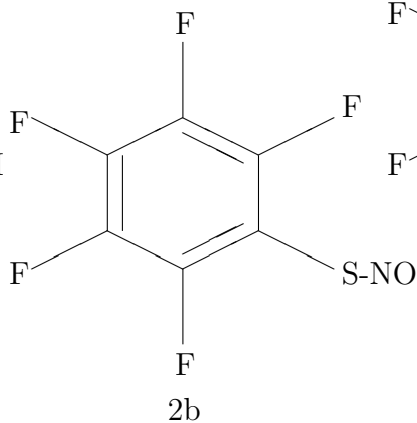
1b



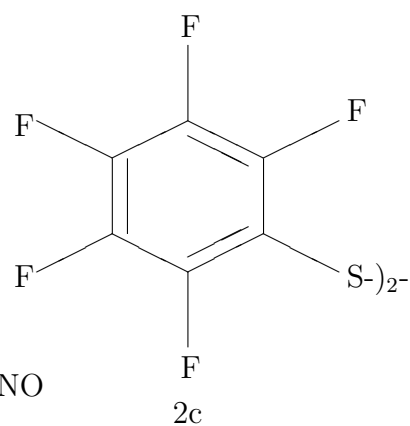
1c



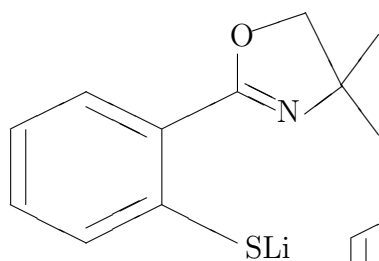
2a



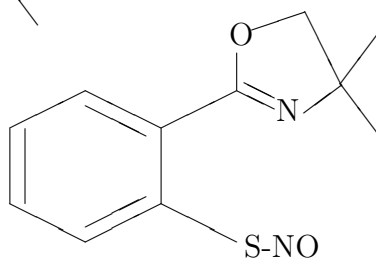
2b



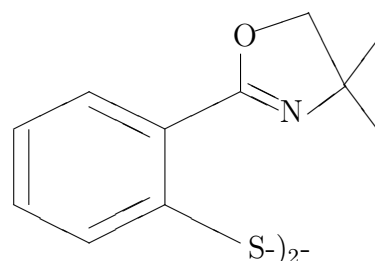
2c



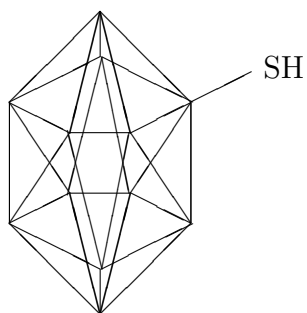
3a



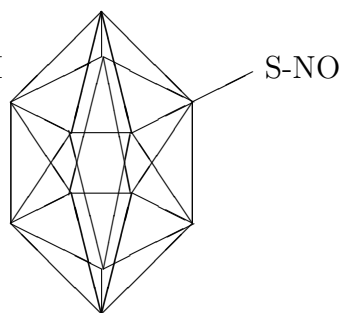
3b



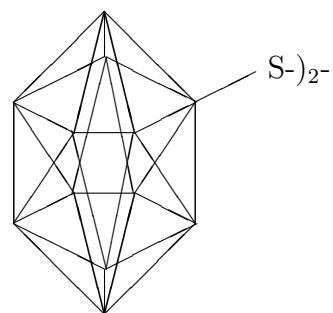
3c



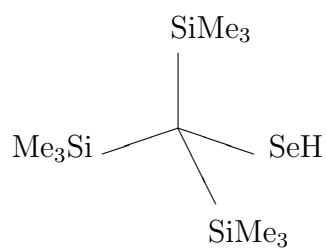
4a



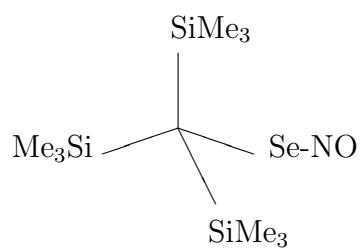
4b



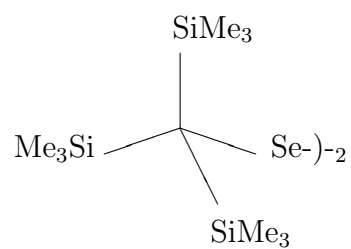
4c



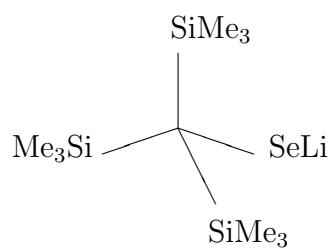
5a(H)



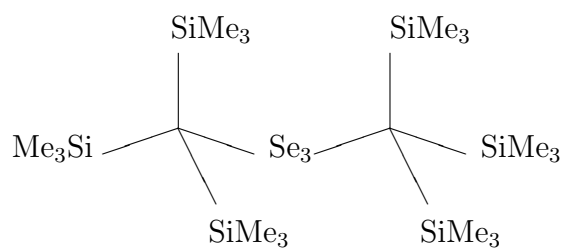
5b



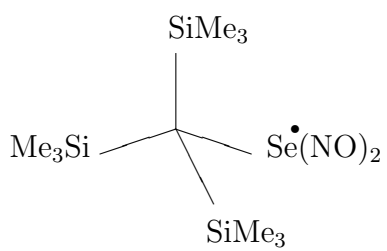
5c



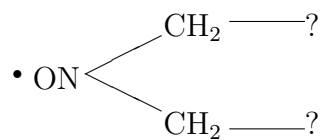
5a(Li)



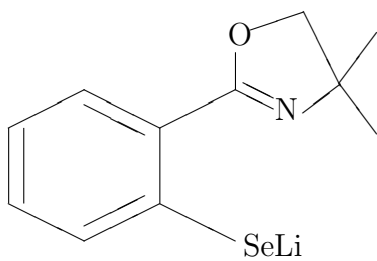
6



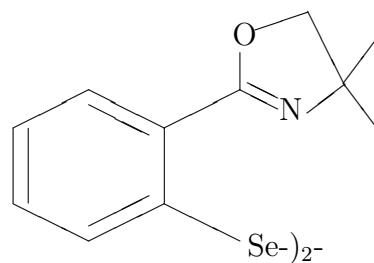
7



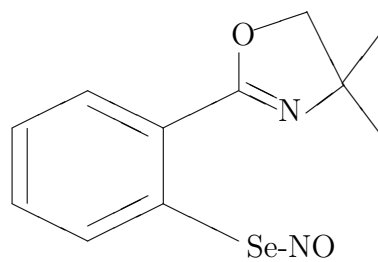
8



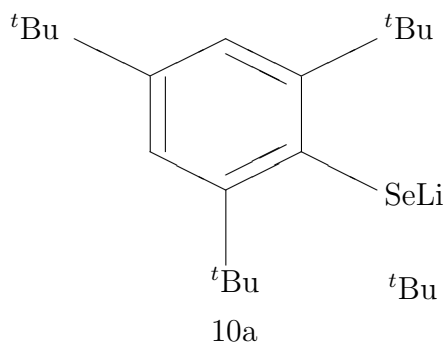
9a



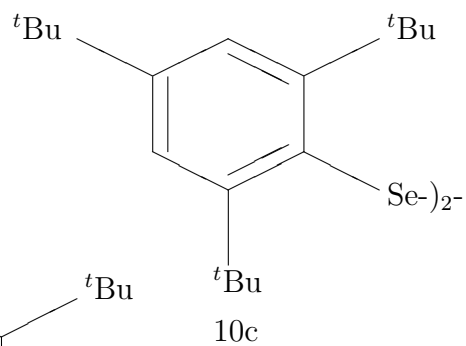
9c



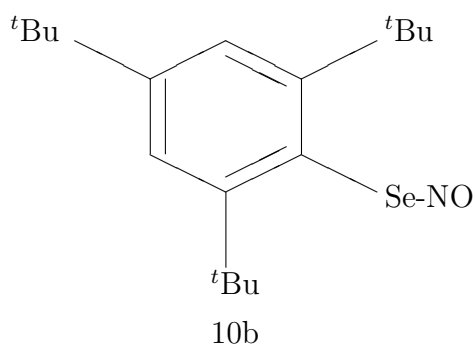
9b



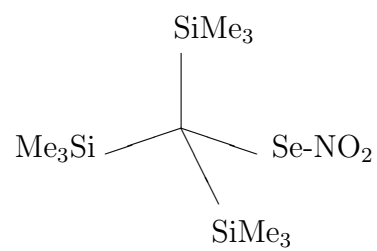
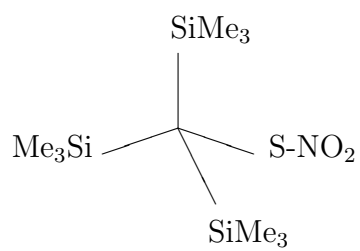
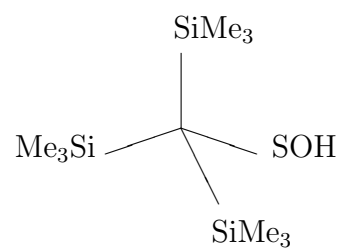
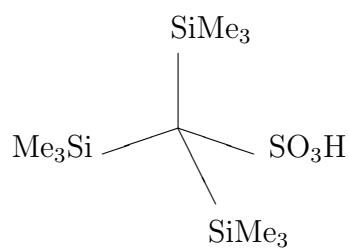
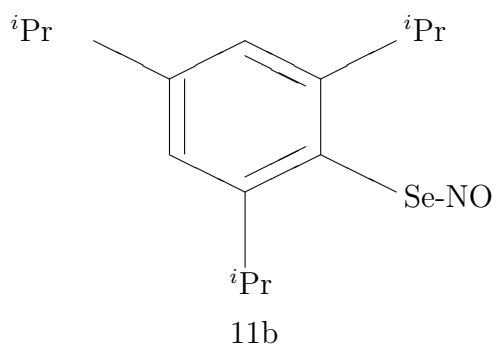
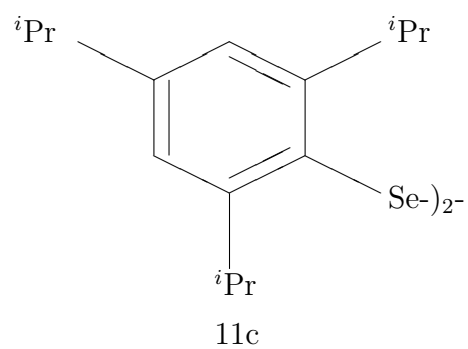
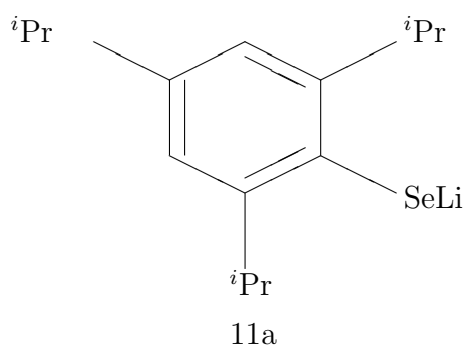
10a

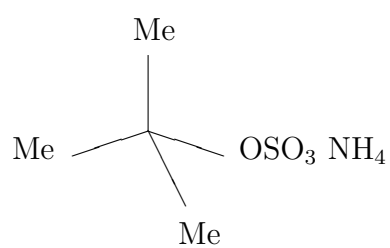


10c

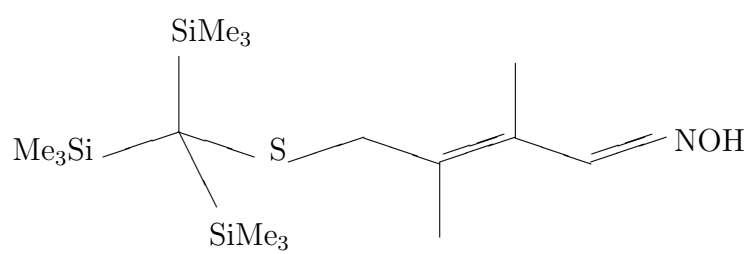


10b

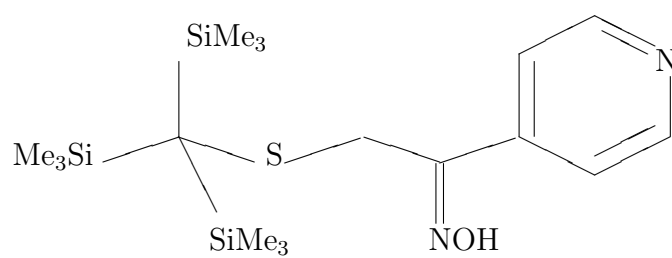




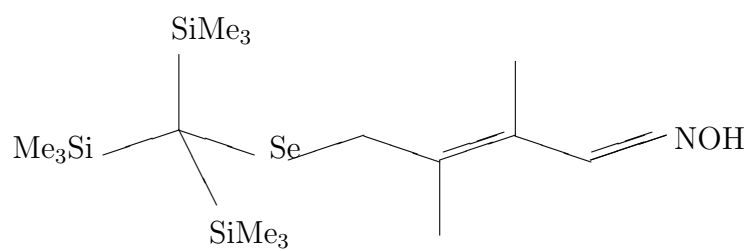
16



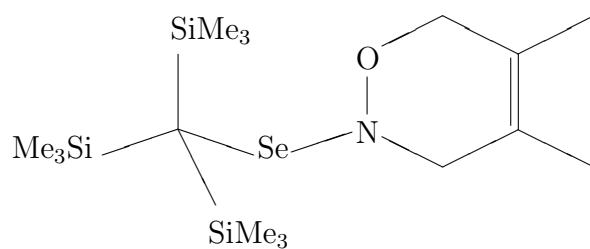
17



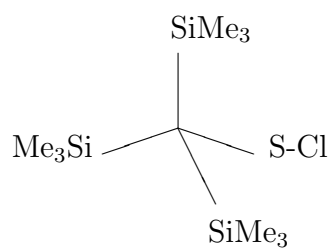
18



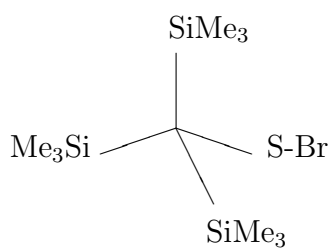
19



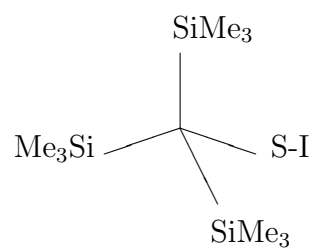
20



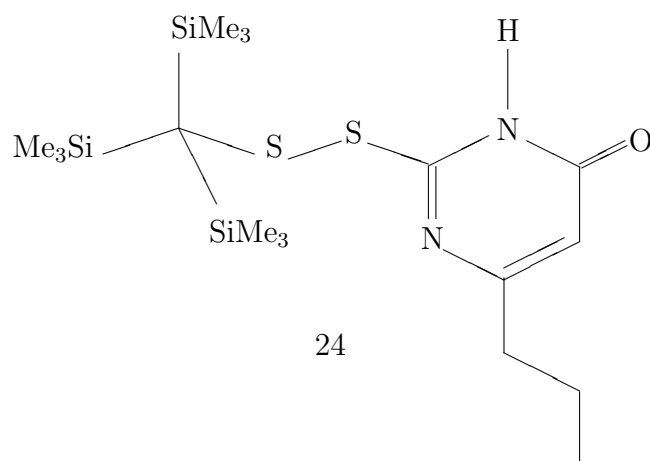
21



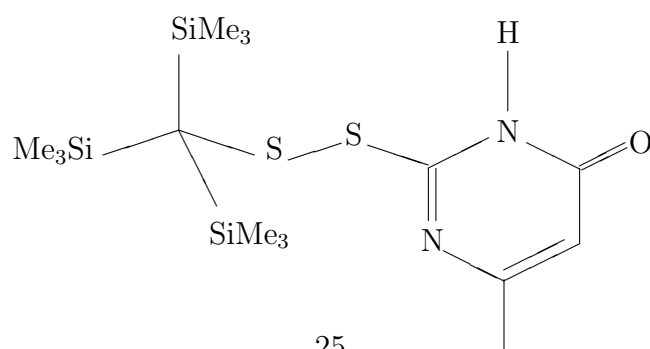
22



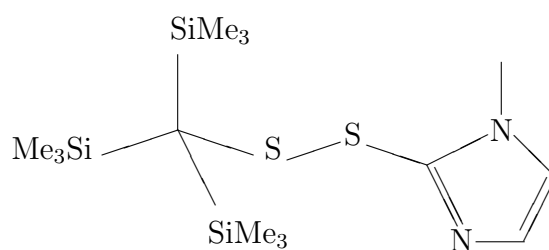
23



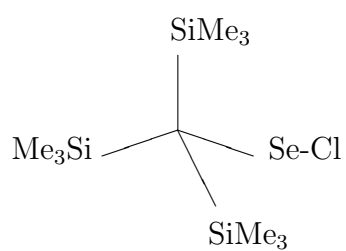
24



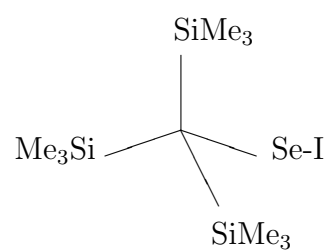
25



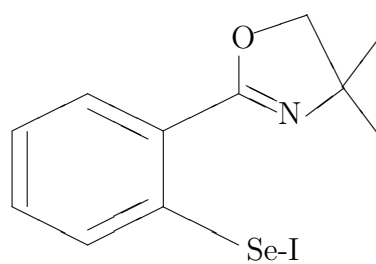
26



27



28



29





## 6.2 Abkürzungsverzeichnis

THF	Tetrahydrofuran	n-BuLi	n-Butyllithium
Ether	Diethylether	Me	Methyl-
Dioxan	1,4 Dioxan	Et	Ethyl-
Pentan	n-Pentan	<sup>i</sup> Pr	iso-Propyl-
PE 40/60	Petrolether im Siedebereich 40 - 60°C	<sup>t</sup> Bu	tert-Butyl-
MeLi	Methyllithium	Ph	Phenyl-
Mes*	Supermesityl-	Ar	Aryl-
S	$\frac{1}{8}$ S <sub>8</sub>	Se	$\frac{1}{8}$ Se <sub>8</sub>
NMR	nuclear magnetic resonance	ESR	Elektronenspinresonanz
s	Singulett	G	Gaus
d	Dublett		
t	Triplett		
q	Quartett		
m	Multiplett		
δ	chemische Verschiebung		
ppm	parts per million		
MS	Massenspektrometrie	IR	Infrarotspektroskopie
EI	Elektronische Ionisation	s	stark
EA	Elementaranalyse	m	mittel
UV-VIS	Ultraviolettspektroskopie + Sichtbar	w	wenig intensiv
$\nrightarrow$	Produkt nicht nachweisbar		
min	Minute	r	Abstand, Radius
h	Stunde	Z	Ordnungszahl
d	Tag		

### 6.3 Daten der Festkörperstrukturanalysen

Tabelle 19: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **4c**.

Strukturkennzeichen	Delphin
Summenformel	C <sub>4</sub> H <sub>20</sub> B <sub>20</sub> S <sub>2</sub>
Molmasse	348.52
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pna2(1)
Zelldimension	a = 23.547(2) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 6.9969(8) Å $\beta = 90^\circ$ c = 11.5560(12) Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen, Z	1903.9(4) Å <sup>-3</sup> , 4
Berechnete Dichte	1.216 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionkoeffizient	0.264 mm <sup>3</sup>
F(000)	704
Kristallgröße	0.26 x 0.19 x 0.06 mm <sup>3</sup>
gemessener $\Theta$ -Bereich	1.73 bis 30.03 °
Indexgrenzen	-32 ≤ h ≤ 33, -9 ≤ k ≤ 9, -16 ≤ l ≤ 16
Gesammelte Reflexe	33482
Unabhängige Reflexe	5558 (R(int) = 0.0660)
Absorptionskorrektur	Multi-scan
Max. und min. Transmission	0.8622 und 0.7542
Methode der Verfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate an F <sup>2</sup> (Full-matrix)
Daten / Restraints / Parameter	5558 / 1 / 315
Übereinstimmungsgüte an F <sup>2</sup>	0.974
Endgültige R-Werte (I <sub>2</sub> sigma(I))	R1 = 0.0373, wR2 = 0.0834
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0568, wR2 = 0.0887
Grösstes Maximum und Minimum	0.488 und -0.234 e. Å <sup>-3</sup>

Tabelle 20: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  wird als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  tensors berechnet.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
S(1)	8674.9(2)	7150.8(7)	2365.9(4)	20.2(1)
S(2)	8509.0(2)	4341.2(8)	2119.6(4)	20.4(1)
C(1)	9205.8(8)	7257(3)	3488.3(16)	16.7(4)
C(2)	9839.9(8)	8011(3)	3028.5(19)	22.5(5)
C(3)	7858.2(8)	3875(3)	2903.5(16)	17.2(4)
C(4)	7293.4(8)	3489(3)	2069.3(18)	19.9(4)
B(1)	9775.0(10)	5683(4)	3495(2)	22.5(5)
B(2)	9395.1(10)	9613(4)	3706(2)	22.1(5)
B(3)	9048.5(10)	8233(4)	4800.8(19)	18.4(5)
B(4)	9276.2(10)	5807(4)	4662(2)	20.1(5)
B(5)	10020.9(10)	5743(4)	4933(2)	25.2(5)
B(6)	10372.9(10)	7134(4)	3854(2)	27.3(6)
B(7)	10139.8(11)	9541(4)	3981(2)	27.8(6)
B(8)	9644.9(11)	9677(4)	5148(2)	24.1(6)
B(9)	9578.0(11)	7329(4)	5741(2)	22.6(5)
B(10)	10249.2(11)	8136(4)	5243(2)	26.7(6)
B(11)	7309.6(10)	5500(4)	2916(2)	18.5(5)
B(12)	7650.5(10)	1561(4)	2649(2)	21.9(5)
B(13)	7865.1(10)	2335(4)	4055(2)	19.2(5)
B(14)	7659.2(10)	4770(4)	4203(2)	17.3(5)
B(15)	6680.6(10)	4100(4)	2752(2)	22.9(5)
B(16)	6890.2(11)	1662(4)	2589(2)	25.3(6)
B(17)	7244.1(11)	934(4)	3879(2)	24.2(5)
B(18)	7246.5(10)	2919(4)	4841(2)	20.0(5)
B(19)	6906.1(10)	4882(4)	4143(2)	18.5(5)
B(20)	6643.4(11)	2499(4)	3951(2)	22.6(5)

Tabelle 21: Bindungslängen ppm

S(1)-C(1)	1.8030(19)	B(5)-B(6)	1.786(4)
S(1)-S(2)	2.0244(8)	B(5)-B(9)	1.787(4)
S(2)-C(3)	1.8099(19)	B(5)-B(10)	1.794(4)
C(1)-C(2)	1.670(3)	B(6)-B(10)	1.775(4)

*Fortsetzung auf der nächsten Seite*

---

Fortsetzung von vorheriger Seite			
C(1)-B(4)	1.702(3)	B(6)-B(7)	1.777(4)
C(1)-B(3)	1.704(3)	B(7)-B(10)	1.777(4)
C(1)-B(2)	1.726(3)	B(7)-B(8)	1.784(4)
C(1)-B(1)	1.735(3)	B(8)-B(9)	1.787(4)
C(2)-B(7)	1.691(4)	B(8)-B(10)	1.788(4)
C(2)-B(6)	1.691(3)	B(9)-B(10)	1.774(4)
C(2)-B(1)	1.722(4)	B(11)-B(19)	1.761(3)
C(2)-B(2)	1.722(3)	B(11)-B(14)	1.775(3)
C(3)-C(4)	1.665(3)	B(11)-B(15)	1.785(3)
C(3)-B(14)	1.693(3)	B(12)-B(17)	1.768(4)
C(3)-B(13)	1.712(3)	B(12)-B(13)	1.786(3)
C(3)-B(12)	1.717(3)	B(12)-B(16)	1.793(4)
C(3)-B(11)	1.721(3)	B(13)-B(18)	1.764(3)
C(4)-B(15)	1.699(3)	B(13)-B(17)	1.772(3)
C(4)-B(16)	1.702(3)	B(13)-B(14)	1.779(3)
C(4)-B(11)	1.714(3)	B(14)-B(19)	1.776(3)
C(4)-B(12)	1.725(3)	B(14)-B(18)	1.779(3)
B(1)-B(5)	1.760(4)	B(15)-B(19)	1.779(3)
B(1)-B(6)	1.785(4)	B(15)-B(20)	1.784(4)
B(1)-B(4)	1.790(3)	B(15)-B(16)	1.786(4)
B(2)-B(8)	1.767(4)	B(16)-B(20)	1.777(4)
B(2)-B(7)	1.783(3)	B(16)-B(17)	1.782(4)
B(2)-B(3)	1.789(3)	B(17)-B(18)	1.779(4)
B(3)-B(9)	1.770(3)	B(17)-B(20)	1.791(4)
B(3)-B(8)	1.776(4)	B(18)-B(20)	1.778(3)
B(3)-B(4)	1.787(4)	B(18)-B(19)	1.783(3)
B(4)-B(5)	1.782(3)	B(19)-B(20)	1.792(4)
B(4)-B(9)	1.787(4)		

---

Tabelle 22: Bindungswinkel °

---

C(1)-S(1)-S(2)	105.97(7)	B(3)-B(8)-B(9)	59.60(14)
C(3)-S(2)-S(1)	105.56(7)	B(7)-B(8)-B(9)	107.39(19)
C(2)-C(1)-B(4)	110.77(15)	B(2)-B(8)-B(10)	107.90(19)
C(2)-C(1)-B(3)	110.56(16)	B(3)-B(8)-B(10)	107.46(19)
B(4)-C(1)-B(3)	63.30(13)	B(7)-B(8)-B(10)	59.66(15)
C(2)-C(1)-B(2)	60.93(13)	B(9)-B(8)-B(10)	59.51(15)

---

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Fortsetzung von vorheriger Seite			
B(4)-C(1)-B(2)	115.35(16)	B(3)-B(9)-B(10)	108.32(18)
B(3)-C(1)-B(2)	62.86(14)	B(3)-B(9)-B(8)	59.89(15)
C(2)-C(1)-B(1)	60.73(14)	B(10)-B(9)-B(8)	60.29(15)
B(4)-C(1)-B(1)	62.78(13)	B(3)-B(9)-B(5)	108.16(18)
B(3)-C(1)-B(1)	114.72(15)	B(10)-B(9)-B(5)	60.51(15)
B(2)-C(1)-B(1)	113.97(17)	B(8)-B(9)-B(5)	108.58(19)
C(2)-C(1)-S(1)	113.83(13)	B(3)-B(9)-B(4)	60.29(14)
B(4)-C(1)-S(1)	128.03(15)	B(10)-B(9)-B(4)	108.48(18)
B(3)-C(1)-S(1)	120.41(13)	B(8)-B(9)-B(4)	108.35(18)
B(2)-C(1)-S(1)	108.87(14)	B(5)-B(9)-B(4)	59.80(14)
B(1)-C(1)-S(1)	120.84(14)	B(9)-B(10)-B(6)	108.31(18)
C(1)-C(2)-B(7)	111.48(17)	B(9)-B(10)-B(7)	108.25(18)
C(1)-C(2)-B(6)	111.69(17)	B(6)-B(10)-B(7)	60.04(16)
B(7)-C(2)-B(6)	63.41(16)	B(9)-B(10)-B(8)	60.20(14)
C(1)-C(2)-B(1)	61.49(13)	B(6)-B(10)-B(8)	108.24(18)
B(7)-C(2)-B(1)	115.61(18)	B(7)-B(10)-B(8)	60.06(15)
B(6)-C(2)-B(1)	63.03(15)	B(9)-B(10)-B(5)	60.09(15)
C(1)-C(2)-B(2)	61.13(13)	B(6)-B(10)-B(5)	60.03(15)
B(7)-C(2)-B(2)	62.97(15)	B(7)-B(10)-B(5)	108.00(18)
B(6)-C(2)-B(2)	115.52(18)	B(8)-B(10)-B(5)	108.17(18)
B(1)-C(2)-B(2)	114.79(17)	C(4)-B(11)-C(3)	57.97(12)
C(4)-C(3)-B(14)	110.65(15)	C(4)-B(11)-B(19)	104.25(17)
C(4)-C(3)-B(13)	110.84(15)	C(3)-B(11)-B(19)	104.45(17)
B(14)-C(3)-B(13)	63.00(13)	C(4)-B(11)-B(14)	104.63(17)
C(4)-C(3)-B(12)	61.34(13)	C(3)-B(11)-B(14)	57.92(13)
B(14)-C(3)-B(12)	114.95(16)	B(19)-B(11)-B(14)	60.31(13)
B(13)-C(3)-B(12)	62.77(13)	C(4)-B(11)-B(15)	58.05(13)
C(4)-C(3)-B(11)	60.81(13)	C(3)-B(11)-B(15)	105.04(17)
B(14)-C(3)-B(11)	62.65(13)	B(19)-B(11)-B(15)	60.23(14)
B(13)-C(3)-B(11)	114.60(15)	B(14)-B(11)-B(15)	108.42(17)
B(12)-C(3)-B(11)	114.25(16)	C(3)-B(12)-C(4)	57.85(12)
C(4)-C(3)-S(2)	114.57(13)	C(3)-B(12)-B(17)	104.52(17)
B(14)-C(3)-S(2)	127.69(14)	C(4)-B(12)-B(17)	104.03(17)
B(13)-C(3)-S(2)	119.64(13)	C(3)-B(12)-B(13)	58.50(13)
B(12)-C(3)-S(2)	109.01(13)	C(4)-B(12)-B(13)	104.73(17)
B(11)-C(3)-S(2)	121.36(15)	B(17)-B(12)-B(13)	59.82(14)
C(3)-C(4)-B(15)	111.64(16)	C(3)-B(12)-B(16)	104.71(17)
C(3)-C(4)-B(16)	111.30(16)	C(4)-B(12)-B(16)	57.82(13)
Fortsetzung auf der nächsten Seite			

Fortsetzung von vorheriger Seite			
B(15)-C(4)-B(16)	63.36(14)	B(17)-B(12)-B(16)	60.05(14)
C(3)-C(4)-B(11)	61.22(12)	B(13)-B(12)-B(16)	107.83(17)
B(15)-C(4)-B(11)	63.08(14)	C(3)-B(13)-B(18)	104.26(16)
B(16)-C(4)-B(11)	115.31(17)	C(3)-B(13)-B(17)	104.52(16)
C(3)-C(4)-B(12)	60.81(13)	B(18)-B(13)-B(17)	60.40(14)
B(15)-C(4)-B(12)	115.50(17)	C(3)-B(13)-B(14)	57.98(13)
B(16)-C(4)-B(12)	63.09(14)	B(18)-B(13)-B(14)	60.25(14)
B(11)-C(4)-B(12)	114.15(16)	B(17)-B(13)-B(14)	108.41(17)
C(2)-B(1)-C(1)	57.77(13)	C(3)-B(13)-B(12)	58.73(13)
C(2)-B(1)-B(5)	104.11(19)	B(18)-B(13)-B(12)	107.74(16)
C(1)-B(1)-B(5)	104.08(17)	B(17)-B(13)-B(12)	59.61(14)
C(2)-B(1)-B(6)	57.64(14)	B(14)-B(13)-B(12)	107.50(17)
C(1)-B(1)-B(6)	104.43(19)	C(3)-B(14)-B(11)	59.43(13)
B(5)-B(1)-B(6)	60.50(15)	C(3)-B(14)-B(19)	104.94(16)
C(2)-B(1)-B(4)	104.36(17)	B(11)-B(14)-B(19)	59.45(13)
C(1)-B(1)-B(4)	57.70(12)	C(3)-B(14)-B(18)	104.43(17)
B(5)-B(1)-B(4)	60.25(14)	B(11)-B(14)-B(18)	107.65(17)
B(6)-B(1)-B(4)	108.36(19)	B(19)-B(14)-B(18)	60.20(14)
C(2)-B(2)-C(1)	57.94(13)	C(3)-B(14)-B(13)	59.02(13)
C(2)-B(2)-B(8)	104.03(18)	B(11)-B(14)-B(13)	108.74(17)
C(1)-B(2)-B(8)	104.32(17)	B(19)-B(14)-B(13)	108.09(18)
C(2)-B(2)-B(7)	57.64(14)	B(18)-B(14)-B(13)	59.45(14)
C(1)-B(2)-B(7)	104.67(18)	C(4)-B(15)-B(19)	104.09(16)
B(8)-B(2)-B(7)	60.34(14)	C(4)-B(15)-B(20)	104.13(17)
C(2)-B(2)-B(3)	104.33(18)	B(19)-B(15)-B(20)	60.37(14)
C(1)-B(2)-B(3)	57.97(13)	C(4)-B(15)-B(11)	58.87(13)
B(8)-B(2)-B(3)	59.91(14)	B(19)-B(15)-B(11)	59.20(13)
B(7)-B(2)-B(3)	107.90(18)	B(20)-B(15)-B(11)	107.60(17)
C(1)-B(3)-B(9)	104.50(16)	C(4)-B(15)-B(16)	58.39(14)
C(1)-B(3)-B(8)	104.89(17)	B(19)-B(15)-B(16)	107.84(17)
B(9)-B(3)-B(8)	60.51(15)	B(20)-B(15)-B(16)	59.71(14)
C(1)-B(3)-B(4)	58.29(13)	B(11)-B(15)-B(16)	107.81(17)
B(9)-B(3)-B(4)	60.32(14)	C(4)-B(16)-B(20)	104.31(18)
B(8)-B(3)-B(4)	108.87(17)	C(4)-B(16)-B(17)	104.42(17)
C(1)-B(3)-B(2)	59.16(13)	B(20)-B(16)-B(17)	60.41(14)
B(9)-B(3)-B(2)	107.80(17)	C(4)-B(16)-B(15)	58.25(13)
B(8)-B(3)-B(2)	59.45(14)	B(20)-B(16)-B(15)	60.09(14)
B(4)-B(3)-B(2)	108.19(17)	B(17)-B(16)-B(15)	108.30(17)
Fortsetzung auf der nächsten Seite			

---

Fortsetzung von vorheriger Seite			
C(1)-B(4)-B(5)	104.52(17)	C(4)-B(16)-B(12)	59.09(13)
C(1)-B(4)-B(3)	58.41(13)	B(20)-B(16)-B(12)	107.75(17)
B(5)-B(4)-B(3)	107.66(19)	B(17)-B(16)-B(12)	59.29(14)
C(1)-B(4)-B(9)	103.86(18)	B(15)-B(16)-B(12)	108.02(17)
B(5)-B(4)-B(9)	60.08(15)	B(12)-B(17)-B(13)	60.57(14)
B(3)-B(4)-B(9)	59.38(14)	B(12)-B(17)-B(18)	107.85(18)
C(1)-B(4)-B(1)	59.51(13)	B(13)-B(17)-B(18)	59.57(14)
B(5)-B(4)-B(1)	59.03(14)	B(12)-B(17)-B(16)	60.66(14)
B(3)-B(4)-B(1)	108.10(18)	B(13)-B(17)-B(16)	108.90(18)
B(9)-B(4)-B(1)	107.08(18)	B(18)-B(17)-B(16)	107.51(18)
B(1)-B(5)-B(4)	60.72(13)	B(12)-B(17)-B(20)	108.24(18)
B(1)-B(5)-B(6)	60.44(15)	B(13)-B(17)-B(20)	107.93(18)
B(4)-B(5)-B(6)	108.69(18)	B(18)-B(17)-B(20)	59.73(14)
B(1)-B(5)-B(9)	108.45(17)	B(16)-B(17)-B(20)	59.66(15)
B(4)-B(5)-B(9)	60.12(14)	B(13)-B(18)-B(20)	108.89(16)
B(6)-B(5)-B(9)	107.3(2)	B(13)-B(18)-B(14)	60.30(13)
B(1)-B(5)-B(10)	108.02(19)	B(20)-B(18)-B(14)	108.49(17)
B(4)-B(5)-B(10)	107.84(18)	B(13)-B(18)-B(17)	60.03(14)
B(6)-B(5)-B(10)	59.46(15)	B(20)-B(18)-B(17)	60.47(14)
B(9)-B(5)-B(10)	59.40(15)	B(14)-B(18)-B(17)	108.15(17)
C(2)-B(6)-B(10)	104.18(18)	B(13)-B(18)-B(19)	108.48(16)
C(2)-B(6)-B(7)	58.27(15)	B(20)-B(18)-B(19)	60.44(14)
B(10)-B(6)-B(7)	60.03(16)	B(14)-B(18)-B(19)	59.84(13)
C(2)-B(6)-B(1)	59.33(14)	B(17)-B(18)-B(19)	108.52(17)
B(10)-B(6)-B(1)	107.77(18)	B(11)-B(19)-B(14)	60.25(13)
B(7)-B(6)-B(1)	108.35(18)	B(11)-B(19)-B(15)	60.57(13)
C(2)-B(6)-B(5)	104.29(16)	B(14)-B(19)-B(15)	108.64(17)
B(10)-B(6)-B(5)	60.52(15)	B(11)-B(19)-B(18)	108.10(16)
B(7)-B(6)-B(5)	108.38(18)	B(14)-B(19)-B(18)	59.97(13)
B(1)-B(6)-B(5)	59.06(14)	B(15)-B(19)-B(18)	107.82(18)
C(2)-B(7)-B(10)	104.13(19)	B(11)-B(19)-B(20)	108.35(17)
C(2)-B(7)-B(6)	58.31(14)	B(14)-B(19)-B(20)	107.96(18)
B(10)-B(7)-B(6)	59.93(15)	B(15)-B(19)-B(20)	59.95(14)
C(2)-B(7)-B(2)	59.39(14)	B(18)-B(19)-B(20)	59.64(14)
B(10)-B(7)-B(2)	107.72(19)	B(16)-B(20)-B(18)	107.79(17)
B(6)-B(7)-B(2)	108.39(19)	B(16)-B(20)-B(15)	60.20(14)
C(2)-B(7)-B(8)	104.64(18)	B(18)-B(20)-B(15)	107.84(17)
B(10)-B(7)-B(8)	60.28(15)	B(16)-B(20)-B(17)	59.93(15)

---

*Fortsetzung auf der nächsten Seite*

---

---

Fortsetzung von vorheriger Seite			
B(6)-B(7)-B(8)	108.33(19)	B(18)-B(20)-B(17)	59.80(15)
B(2)-B(7)-B(8)	59.40(14)	B(15)-B(20)-B(17)	108.01(17)
B(2)-B(8)-B(3)	60.64(14)	B(16)-B(20)-B(19)	107.67(17)
B(2)-B(8)-B(7)	60.26(14)	B(18)-B(20)-B(19)	59.93(14)
B(3)-B(8)-B(7)	108.40(18)	B(15)-B(20)-B(19)	59.68(14)
B(2)-B(8)-B(9)	108.02(18)	B(17)-B(20)-B(19)	107.59(18)

---



Tabelle 23: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **12**.

Strukturkennzeichen	Quelle
Summenformel	C <sub>4</sub> H <sub>13</sub> N O <sub>4</sub> S
Molmasse	171.21
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c
Zelldimensionen	a = 13.0094 (6) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 6.1270(3)(8) Å $\beta = 101.2440(10)^\circ$ c = 10.5775(5)(16) Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen, Z	826.93(7), 4
Dichte (berechnet)	0.688 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.178 mm <sup>-1</sup>
F(000)	184
Kristallgrosse	0.24 x 0.15 x 0.07 mm <sup>3</sup>
gemessener $\Theta$ -Bereich	1.60 bis 30.51 °
Indexgrenzen	
geasmelte Reflexe	11980
verwendete Reflexe	2530 [R(int) = 0.0532]
Vollständigkeit zu $\Theta = 30.00^\circ$	99.8 %
Stukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate an F <sup>2</sup> (Full-matrix)
Daten / restraints / Parameter	2530 / 0 / 110
Übereinstimmungsgüte an F <sup>2</sup>	1.023
Endgültige R-Werte [I <sub>2</sub> sigma(I)]	R1 = 0.0333, wR2 = 0.0860
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0449, wR2 = 0.0915
Grösstes Maximum und Minimum	0.756 und -0.202 e Å <sup>3</sup>

Tabelle 24: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). U(eq) wird als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  tensors berechnet.

	x	y	z	U(eq)
S	6458.4(2)	1576.5(4)	5439.9(3)	17.2(1)
O(1)	7230.5(7)	3508.7(13)	5980.8(8)	19.9(2)
O(2)	6369.8(7)	1514.1(13)	4050.3(8)	22.2(2)
O(3)	6895.7(7)	-407.9(14)	6063.8(9)	27.5(2)
O(4)	5500.0(7)	2284.3(14)	5827.7(9)	24.3(2)
N	5643.5(10)	-3490.1(18)	6998.3(12)	21.8(2)
C(4)	8251.3(9)	3931.7(19)	5578.8(12)	19.6(2)
C(1)	8832.3(11)	1801(2)	5453.1(15)	30.1(3)
C(2)	8830.1(11)	5308(2)	6685.7(14)	30.1(3)
C(3)	8031.8(11)	5224(2)	4330.0(13)	29.9(3)

Tabelle 25: Bindungslängen ppm

S-O(3)	1.4461(9)	O(1)-C(4)	1.4939(13)
S-O(2)	1.4522(9)	C(4)-C(2)	1.5183(18)
S-O(4)	1.4528(8)	C(4)-C(3)	1.5186(18)
S-O(1)	1.5855(8)	C(4)-C(1)	1.5270(17)

Tabelle 26: Bindungswinkel  $^\circ$

O(3)-S-O(2)	112.73(5)	O(1)-C(4)-C(2)	102.22(9)
O(3)-S-O(4)	113.89(5)	O(1)-C(4)-C(3)	108.13(10)
O(2)-S-O(4)	112.99(5)	C(2)-C(4)-C(3)	111.23(11)
O(3)-S-O(1)	107.33(5)	O(1)-C(4)-C(1)	111.04(9)
O(2)-S-O(1)	107.74(5)	C(2)-C(4)-C(1)	111.25(11)
O(4)-S-O(1)	101.15(5)	C(3)-C(4)-C(1)	112.47(11)
C(4)-O(1)-S	124.24(7)		

Tabelle 27: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **17**.

Struktuekennzeichen	Brasse
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>37</sub> N O S Si <sub>3</sub>
Molmasse	375.80
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P (-1)
Zelldimensionen	a = 8.9455(6) Å $\alpha$ = 94.117(3)° b = 15.5786(10) Å $\alpha$ = 91.435(3)° c = 17.1565(10) Å $\alpha$ = 106.193(3)°
Volumen, Z	2287.6(3) Å <sup>3</sup> , 4
Dichte (berechnet)	1.091 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionkoeffizient	0.301 mm <sup>-1</sup>
F(000)	824
Kristallgrösse	0.45 x 0.28 x 0.08 mm <sup>3</sup>
Gemessener $\Theta$ -Bereich	1.37 bis 28.28 °
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 11, -20 ≤ k ≤ 20, -22 ≤ l ≤ 22
Anzahl der gemessenen Reflexe	32682
Unabhängige Reflexe	11270 [R(int) = 0.0322]
Vollständigkeit zu $\Theta = 28.00$ °	99.5 %
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate an F <sup>2</sup> (Full-matrix)
Daten / restraints / Parameter	11270 / 0 / 427
Übereinstimmungsgüte an F <sup>2</sup>	1.033
Endgültige R-Werte [I <sub>2</sub> sigma(I)]	R1 = 0.0301, wR2 = 0.0852
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0370, wR2 = 0.0896
Grösstes Maximum und Minimum	0.437 und -0.405 e.Å <sup>-3</sup>

Tabelle 28: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). U(eq) wird als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  tensors berechnet.

	x	y	z	U(eq)
S	3619.1(4)	4844.8(2)	2787.0(2)	23.8(1)
Si(1)	4921.1(4)	3171.9(2)	2739.9(2)	24.8(1)
Si(2)	4187.6(4)	4091.7(3)	1269.8(2)	31.1(1)
Si(3)	1371.4(4)	3055.3(2)	2255.0(2)	22.5(1)
O	3069.9(12)	8288.9(7)	5271.0(6)	34.2(2)
N	2455.7(12)	7389.3(7)	4970.4(6)	25.8(2)
C(1)	6826.3(15)	3998.6(10)	3098.0(8)	33.8(3)
C(2)	4055.1(17)	2537.2(10)	3581.9(8)	32.7(3)
C(3)	5386.0(18)	2312.8(11)	2043.5(10)	41.5(4)
C(4)	3277(2)	4960.9(11)	936.6(9)	49.5(4)
C(5)	3631.3(19)	3129.1(12)	500.3(8)	41.0(4)
C(6)	6348(2)	4611.6(15)	1298.9(9)	57.4(5)
C(7)	514.0(15)	3086.1(10)	3238.2(8)	29.7(3)
C(8)	131.4(16)	3508.8(11)	1592.6(8)	34.3(3)
C(9)	1064.6(17)	1848.5(10)	1898.2(9)	34.4(3)
C(10)	3511.2(13)	3736.3(8)	2279.3(6)	20.4(2)
C(11)	3929.3(14)	4800.9(9)	3841.1(6)	23.7(2)
C(12)	4304.2(14)	5764.1(9)	4172.0(6)	22.8(2)
C(13)	3176.4(14)	6117.0(9)	4437.2(7)	22.8(2)
C(14)	3537.6(14)	7051.2(9)	4746.0(7)	23.6(2)
C(15)	6000.1(15)	6276.7(10)	4136.6(8)	33.4(3)
C(16)	1492.7(15)	5577.0(9)	4448.9(9)	32.6(3)
S'	2068.1(3)	9522.9(2)	2466.3(2)	22.8(1)
Si(1')	4351.3(4)	8477.8(3)	2009.2(2)	25.0(1)
Si(2')	1987.4(4)	8947.4(3)	808.1(2)	25.6(1)
Si(3')	698.7(4)	7467.2(2)	1958.5(2)	25.5(1)
O'	537.5(12)	12393.8(7)	5267.5(6)	31.4(2)
N'	-14.4(12)	11627.7(7)	4735.7(6)	24.3(2)
C(1')	4891.5(16)	8444.3(11)	3067.0(8)	32.9(3)
C(2')	5859.6(16)	9461.8(11)	1679.6(9)	38.4(3)
C(3')	4598.4(18)	7432.3(11)	1488.3(9)	41.2(4)
C(4')	2998.7(18)	10165.2(10)	745.6(8)	33.5(3)
C(5')	2750.3(19)	8323.7(11)	8.6(8)	38.8(3)
C(6')	-112.0(18)	8840.5(11)	566.5(9)	38.9(3)

*Fortsetzung auf der nächsten Seite*

---

Fortsetzung von vorheriger Seite				
C(7')	1158.9(18)	6840.5(10)	2779.6(9)	37.3(3)
C(8')	-1217.4(16)	7682.1(11)	2179.4(10)	40.2(3)
C(9')	362.9(17)	6649.9(10)	1068.5(9)	35.8(3)
C(10')	2284.1(13)	8555.2(8)	1826.2(7)	20.8(2)
C(11')	1559.5(14)	9144.4(8)	3438.3(7)	23.3(2)
C(12')	1839.9(14)	9984.2(8)	3984.0(7)	21.5(2)
C(13')	729.2(14)	10410.8(8)	4094.2(7)	21.9(2)
C(14')	1029.7(14)	11217.4(9)	4627.9(7)	23.1(2)
C(15')	3460.5(14)	10284.4(9)	4357.6(8)	28.0(3)
C(16')	-865.3(14)	10107.9(10)	3681.7(8)	28.7(3)

---

Tabelle 29: Bindungslängen ppm

---

S-C(11)	1.8319(12)	S'-C(11')	1.8345(12)
S-C(10)	1.8539(12)	S'-C(10')	1.8578(12)
Si(1)-C(3)	1.8701(14)	Si(1')-C(2')	1.8707(16)
Si(1)-C(2)	1.8705(14)	Si(1')-C(3')	1.8714(15)
Si(1)-C(1)	1.8842(14)	Si(1')-C(1')	1.8746(14)
Si(1)-C(10)	1.9122(12)	Si(1')-C(10')	1.9061(12)
Si(2)-C(5)	1.8724(15)	Si(2')-C(6')	1.8717(15)
Si(2)-C(6)	1.8732(17)	Si(2')-C(4')	1.8723(15)
Si(2)-C(4)	1.8779(19)	Si(2')-C(5')	1.8753(14)
Si(2)-C(10)	1.9172(12)	Si(2')-C(10')	1.9276(12)
Si(3)-C(8)	1.8735(14)	Si(3')-C(7')	1.8709(15)
Si(3)-C(7)	1.8736(13)	Si(3')-C(9')	1.8781(15)
Si(3)-C(9)	1.8770(14)	Si(3')-C(8')	1.8783(14)
Si(3)-C(10)	1.9100(12)	Si(3')-C(10')	1.9148(13)
O-N	1.4087(14)	O'-N'	1.4117(13)
N-C(14)	1.2792(16)	N'-C(14')	1.2804(16)
C(11)-C(12)	1.5080(17)	C(11')-C(12')	1.5099(17)
C(12)-C(13)	1.3505(17)	C(12')-C(13')	1.3506(17)
C(12)-C(15)	1.5096(17)	C(12')-C(15')	1.5045(17)
C(13)-C(14)	1.4565(17)	C(13')-C(14')	1.4574(17)
C(13)-C(16)	1.5079(17)	C(13')-C(16')	1.5113(17)

---

Tabelle 30: Bindungswinkel °

C(11)-S-C(10)	109.28(6)	C(11')-S'-C(10')	108.41(6)
C(3)-Si(1)-C(2)	104.62(8)	C(2')-Si(1')-C(3')	108.47(8)
C(3)-Si(1)-C(1)	107.31(7)	C(2')-Si(1')-C(1')	104.83(7)
C(2)-Si(1)-C(1)	108.15(7)	C(3')-Si(1')-C(1')	106.52(7)
C(3)-Si(1)-C(10)	112.35(6)	C(2')-Si(1')-C(10')	112.49(6)
C(2)-Si(1)-C(10)	111.46(6)	C(3')-Si(1')-C(10')	110.35(6)
C(1)-Si(1)-C(10)	112.52(6)	C(1')-Si(1')-C(10')	113.80(6)
C(5)-Si(2)-C(6)	109.57(8)	C(6')-Si(2')-C(4')	104.47(7)
C(5)-Si(2)-C(4)	106.36(8)	C(6')-Si(2')-C(5')	108.80(7)
C(6)-Si(2)-C(4)	106.41(10)	C(4')-Si(2')-C(5')	106.25(7)
C(5)-Si(2)-C(10)	112.09(7)	C(6')-Si(2')-C(10')	111.82(6)
C(6)-Si(2)-C(10)	110.85(6)	C(4')-Si(2')-C(10')	112.38(6)
C(4)-Si(2)-C(10)	111.32(7)	C(5')-Si(2')-C(10')	112.65(6)
C(8)-Si(3)-C(7)	105.24(6)	C(7')-Si(3')-C(9')	105.17(7)
C(8)-Si(3)-C(9)	106.57(7)	C(7')-Si(3')-C(8')	105.76(7)
C(7)-Si(3)-C(9)	107.90(7)	C(9')-Si(3')-C(8')	107.52(7)
C(8)-Si(3)-C(10)	111.82(6)	C(7')-Si(3')-C(10')	113.60(6)
C(7)-Si(3)-C(10)	112.23(6)	C(9')-Si(3')-C(10')	112.47(6)
C(9)-Si(3)-C(10)	112.62(6)	C(8')-Si(3')-C(10')	111.80(6)
C(14)-N-O	111.20(10)	C(14')-N'-O'	111.23(10)
S-C(10)-Si(3)	106.23(6)	S'-C(10')-Si(1')	107.29(6)
S-C(10)-Si(1)	112.64(6)	S'-C(10')-Si(3')	112.79(6)
Si(3)-C(10)-Si(1)	114.49(6)	Si(1')-C(10')-Si(3')	113.92(6)
S-C(10)-Si(2)	100.20(6)	S'-C(10')-Si(2')	100.64(6)
Si(3)-C(10)-Si(2)	112.67(6)	Si(1')-C(10')-Si(2')	112.11(6)
Si(1)-C(10)-Si(2)	109.71(6)	Si(3')-C(10')-Si(2')	109.34(6)
C(12)-C(11)-S	104.59(8)	C(12')-C(11')-S'	106.06(8)
C(13)-C(12)-C(11)	121.20(11)	C(13')-C(12')-C(15')	125.34(11)
C(13)-C(12)-C(15)	125.01(12)	C(13')-C(12')-C(11')	121.74(11)
C(11)-C(12)-C(15)	113.73(10)	C(15')-C(12')-C(11')	112.91(10)
C(12)-C(13)-C(14)	121.11(11)	C(12')-C(13')-C(14')	120.55(11)
C(12)-C(13)-C(16)	122.86(12)	C(12')-C(13')-C(16')	123.71(11)
C(14)-C(13)-C(16)	116.02(11)	C(14')-C(13')-C(16')	115.75(11)
N-C(14)-C(13)	120.75(11)	N'-C(14')-C(13')	121.04(11)

Tabelle 31: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **18**.

Strukturkennzeichen	Coley
Summenformel	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O S Si <sub>3</sub>
Molmasse	390.55
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	P(-1)
Raumgruppe	Triklin
Zelldimension	a = 17.557(3) Å $\alpha$ = 102.674(6) ° b = 17.557(3) Å $\beta$ = 98.444(6) ° c = 18.802(3) Å $\gamma$ = 118.399(6) °
Volumen, Z	4550.7(11) Å <sup>-3</sup> , 8
Berechnete Dichte	1.164 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionkoeffizient	0.308 mm <sup>3</sup>
F(000)	1728
Kristallgröße	0.40 x 0.34 x 0.15 mm <sup>3</sup>
gemessener $\Theta$ -Bereich	1.16 bis 26.37 °
Indexgrenzen	-20 ≤ h ≤ 20, -21 ≤ k ≤ 21, -23 ≤ l ≤ 23
Gesammelte Reflexe	52952
Unabhängige Reflexe	18540 (R(int) = 0.1239)
Methode der Verfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate an F <sup>2</sup> (Full-matrix)
Daten / Restraints / Parameter	18540 / 0 / 915
Übereinstimmungsgüte an F <sup>2</sup>	1.057
Endgültige R-Werte (I <sub>j</sub> 2sigma(I))	R1 = 0.0559, wR2 = 0.1377
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0985, wR2 = 0.1653
Grösstes Maximum und Minimum	1.086 und -0.589 e.Å <sup>-3</sup> e. Å <sup>-3</sup>

Tabelle 32: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  wird als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  tensors berechnet.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
N(1)	8583(2)	8971.4(17)	-581.0(15)	25.2(6)
N(2)	9211(2)	12118.1(18)	-101.2(15)	28.4(7)
C(1)	9528(2)	8542.4(19)	-2957.9(17)	17.9(7)
C(2)	10844(3)	9510(2)	-3904(2)	33.1(9)
C(3)	10685(3)	10673(2)	-2562(2)	34.1(9)
C(4)	9070(3)	9545(2)	-3975(2)	37.2(9)
C(5)	10001(3)	7568(2)	-1892(2)	35.9(9)
C(6)	10826(3)	7768(2)	-3223(2)	31.2(8)
C(7)	11571(2)	9407(2)	-1871(2)	34.0(9)
C(8)	8760(3)	7252(2)	-4660.6(18)	31.8(9)
C(9)	8236(3)	6373(2)	-3467(2)	33.8(9)
C(10)	7370(2)	7394(2)	-3866.2(19)	25.4(8)
C(11)	9690(2)	9423(2)	-1339.5(17)	22.2(7)
C(12)	9117(2)	9574(2)	-846.8(17)	21.2(7)
C(13)	9137(2)	10455(2)	-621.7(17)	21.1(7)
C(14)	8462(2)	10506(2)	-306.6(18)	25.6(8)
C(15)	8525(3)	11341(2)	-61(2)	30.3(8)
C(16)	9844(3)	12057(2)	-411.3(19)	30.0(8)
C(17)	9843(3)	11258(2)	-680.7(19)	27.6(8)
N(1A)	10452(2)	14396.5(17)	562.4(15)	24.2(6)
S(1A)	10913.0(6)	15891.3(5)	2339.9(4)	20.7(2)
Si(1A)	10737.1(6)	15950.4(6)	3863.3(5)	21.0(2)
Si(2A)	10700.8(7)	17433.4(6)	3179.1(5)	22.6(2)
Si(3A)	8938.0(6)	15374.1(6)	2593.0(5)	22.8(2)
O(1A)	9695.4(17)	13829.0(16)	778.0(14)	28.1(6)
N(2A)	12995(2)	17106.0(18)	156.2(16)	27.2(7)
C(1A)	10278(2)	16170.8(19)	2978.5(17)	18.4(7)
C(2A)	10096(3)	14713(2)	3768(2)	32.8(9)
C(3A)	11992(2)	16279(2)	4026.1(19)	29.8(8)
C(4A)	10653(3)	16602(2)	4751.2(18)	29.2(8)
C(5A)	11973(3)	18188(2)	3725(2)	36.1(9)
C(6A)	10021(3)	17787(2)	3731(2)	31.0(9)
C(7A)	10590(3)	17738(2)	2297(2)	33.7(9)

*Fortsetzung auf der nächsten Seite*



---

Fortsetzung von vorheriger Seite				
C(8A)	8375(3)	15411(2)	3382(2)	31.7(9)
C(9A)	8394(3)	15736(2)	1903(2)	35.6(9)
C(10A)	8563(2)	14153(2)	2119(2)	30.6(8)
C(11A)	10253(2)	15575(2)	1349.5(16)	21.5(7)
C(12A)	10734(2)	15255(2)	856.5(17)	19.9(7)
C(13A)	11543(2)	15901(2)	646.7(17)	19.7(7)
C(14A)	11895(3)	16840(2)	881.5(19)	26.7(8)
C(15A)	12599(3)	17398(2)	624(2)	30.2(8)
C(16A)	12686(2)	16212(2)	-40.6(19)	26.1(8)
C(17A)	11983(2)	15597(2)	188.3(18)	24.9(8)
O(1B)	4920.5(18)	3725.4(15)	840.6(14)	32.5(6)
S(1B)	5175.6(6)	5941.7(5)	1825.8(4)	22.1(2)
Si(1B)	5001.5(7)	5375.4(6)	3283.5(5)	23.7(2)
Si(2B)	4164.9(6)	6483.9(6)	2728.1(5)	20.1(2)
Si(3B)	6379.3(6)	7445.7(6)	3352.4(5)	21.4(2)
N(1B)	5456.4(19)	4329.6(17)	504.0(15)	24.7(6)
N(2B)	7595(2)	7134.8(18)	-41.4(16)	30.6(7)
C(1B)	5221(2)	6310.7(19)	2837.8(16)	17.7(7)
C(2B)	6107(3)	5404(2)	3671(2)	35.9(9)
C(3B)	4142(3)	4198(2)	2584(2)	33.7(9)
C(4B)	4556(3)	5528(2)	4127(2)	35.1(9)
C(5B)	3010(2)	5378(2)	2416(2)	30.6(8)
C(6B)	4251(3)	7244(2)	3639.2(19)	30.2(8)
C(7B)	4090(3)	7016(2)	1984.0(19)	28.0(8)
C(8B)	6556(3)	7837(3)	4401.4(19)	39.1(10)
C(9B)	6455(2)	8375(2)	2979(2)	31.9(9)
C(10B)	7466(2)	7425(2)	3262(2)	31.1(8)
C(11B)	5930(2)	5464(2)	1759.5(17)	21.6(7)
C(12B)	5921(2)	5174(2)	946.5(18)	21.1(7)
C(13B)	6503(2)	5852(2)	608.8(17)	19.8(7)
C(14B)	6878(2)	6790(2)	945(2)	28.7(8)
C(15B)	7404(3)	7388(2)	601(2)	31.8(9)
C(16B)	7236(3)	6238(2)	-358(2)	35.4(9)
C(17B)	6697(2)	5587(2)	-57.8(19)	26.8(8)
O(1C)	3628.3(18)	8026.1(15)	-833.1(14)	29.1(6)
S(1C)	4963.7(6)	9439.1(5)	-1923.2(5)	23.4(2)
Si(1C)	4490.1(7)	9373.9(6)	-3574.2(5)	23.4(2)
Si(2C)	4117.2(6)	7555.8(5)	-3211.4(5)	21.0(2)

---

*Fortsetzung auf der nächsten Seite*

---

Fortsetzung von vorheriger Seite				
Si(3C)	6187.0(7)	9237.0(6)	-2770.7(5)	24.8(2)
N(1C)	3745.5(19)	8878.0(17)	-524.2(15)	22.6(6)
N(2C)	4326(2)	12020.6(17)	-79.2(15)	27.5(7)
C(1C)	4886(2)	8862.4(19)	-2907.0(17)	18.7(7)
C(3C)	5390(3)	10604(2)	-3365(2)	35.6(9)
C(4C)	3384(3)	9353(2)	-3502(2)	33.4(9)
C(5C)	7004(3)	10446(2)	-2116(2)	38.9(10)
C(6C)	6486(3)	9165(2)	-3691(2)	34.1(9)
C(7C)	6520(3)	8548(3)	-2317(2)	36.4(9)
C(8C)	2835(2)	7116(2)	-3608(2)	30.3(8)
C(9C)	4218(3)	7112(2)	-2406.3(19)	27.2(8)
C(2C)	4255(3)	8760(3)	-4602.5(19)	35.9(9)
C(10C)	4425(3)	6996(2)	-4007.3(19)	31.4(9)
C(11C)	3772(2)	8939(2)	-1820.9(18)	23.3(7)
C(12C)	3851(2)	9323(2)	-996.7(18)	20.9(7)
C(13C)	4015(2)	10259(2)	-687.5(17)	19.9(7)
C(14C)	4267(3)	10873(2)	-1084.1(19)	29.1(8)
C(15C)	4418(3)	11735(2)	-764(2)	29.9(8)
C(16C)	4079(3)	11430(2)	294.8(19)	32.1(9)
C(17C)	3925(2)	10555(2)	25.8(18)	27.0(8)

Tabelle 33: Bindungslängen ppm

O(1)-N(1)	1.383(3)	O(1B)-N(1B)	1.375(3)
S(1)-C(11)	1.832(3)	S(1B)-C(11B)	1.826(3)
S(1)-C(1)	1.852(3)	S(1B)-C(1B)	1.848(3)
Si(1)-C(4)	1.860(4)	Si(1B)-C(2B)	1.866(4)
Si(1)-C(2)	1.868(4)	Si(1B)-C(3B)	1.871(3)
Si(1)-C(3)	1.872(3)	Si(1B)-C(4B)	1.871(3)
Si(1)-C(1)	1.897(3)	Si(1B)-C(1B)	1.911(3)
Si(2)-C(5)	1.870(4)	Si(2B)-C(5B)	1.860(3)
Si(2)-C(7)	1.871(3)	Si(2B)-C(6B)	1.864(3)
Si(2)-C(6)	1.879(3)	Si(2B)-C(7B)	1.865(3)
Si(2)-C(1)	1.909(3)	Si(2B)-C(1B)	1.927(3)
Si(3)-C(10)	1.861(4)	Si(3B)-C(8B)	1.868(3)
Si(3)-C(9)	1.866(3)	Si(3B)-C(9B)	1.871(4)
Si(3)-C(8)	1.873(3)	Si(3B)-C(10B)	1.874(4)
Si(3)-C(1)	1.925(3)	Si(3B)-C(1B)	1.899(3)

*Fortsetzung auf der nächsten Seite*

Fortsetzung von vorheriger Seite			
N(1)-C(12)	1.278(4)	N(1B)-C(12B)	1.291(4)
N(2)-C(16)	1.321(5)	N(2B)-C(15B)	1.331(4)
N(2)-C(15)	1.331(4)	N(2B)-C(16B)	1.333(4)
C(11)-C(12)	1.500(4)	C(11B)-C(12B)	1.497(4)
C(12)-C(13)	1.494(4)	C(12B)-C(13B)	1.478(4)
C(13)-C(14)	1.385(5)	C(13B)-C(17B)	1.379(4)
C(13)-C(17)	1.388(4)	C(13B)-C(14B)	1.395(4)
C(14)-C(15)	1.382(5)	C(14B)-C(15B)	1.373(5)
C(16)-C(17)	1.382(5)	C(16B)-C(17B)	1.375(5)
N(1A)-C(12A)	1.296(4)	O(1C)-N(1C)	1.385(3)
N(1A)-O(1A)	1.378(3)	S(1C)-C(11C)	1.825(3)
S(1A)-C(11A)	1.833(3)	S(1C)-C(1C)	1.856(3)
S(1A)-C(1A)	1.853(3)	Si(1C)-C(3C)	1.858(3)
Si(1A)-C(3A)	1.857(4)	Si(1C)-C(4C)	1.867(4)
Si(1A)-C(2A)	1.859(3)	Si(1C)-C(2C)	1.874(3)
Si(1A)-C(4A)	1.871(3)	Si(1C)-C(1C)	1.908(3)
Si(1A)-C(1A)	1.924(3)	Si(2C)-C(8C)	1.868(4)
Si(2A)-C(5A)	1.856(4)	Si(2C)-C(9C)	1.870(3)
Si(2A)-C(7A)	1.861(4)	Si(2C)-C(10C)	1.880(3)
Si(2A)-C(6A)	1.873(3)	Si(2C)-C(1C)	1.909(3)
Si(2A)-C(1A)	1.902(3)	Si(3C)-C(7C)	1.859(4)
Si(3A)-C(9A)	1.868(4)	Si(3C)-C(6C)	1.866(3)
Si(3A)-C(10A)	1.871(3)	Si(3C)-C(5C)	1.869(3)
Si(3A)-C(8A)	1.879(3)	Si(3C)-C(1C)	1.916(3)
Si(3A)-C(1A)	1.906(3)	N(1C)-C(12C)	1.285(4)
N(2A)-C(15A)	1.334(4)	N(2C)-C(16C)	1.318(4)
N(2A)-C(16A)	1.335(4)	N(2C)-C(15C)	1.336(4)
C(11A)-C(12A)	1.501(4)	C(11C)-C(12C)	1.507(4)
C(12A)-C(13A)	1.475(4)	C(12C)-C(13C)	1.488(4)
C(13A)-C(17A)	1.390(4)	C(13C)-C(14C)	1.382(5)
C(13A)-C(14A)	1.393(4)	C(13C)-C(17C)	1.386(4)
C(14A)-C(15A)	1.366(5)	C(14C)-C(15C)	1.381(5)
C(16A)-C(17A)	1.374(5)	C(16C)-C(17C)	1.388(5)

Tabelle 34: Bindungswinkel °

C(11)-S(1)-C(1)	109.19(15)	C(11B)-S(1B)-C(1B)	107.76(15)
C(4)-Si(1)-C(2)	106.90(18)	C(2B)-Si(1B)-C(3B)	107.09(17)
<i>Fortsetzung auf der nächsten Seite</i>			

Fortsetzung von vorheriger Seite			
C(4)-Si(1)-C(3)	105.38(18)	C(2B)-Si(1B)-C(4B)	104.11(18)
C(2)-Si(1)-C(3)	107.29(16)	C(3B)-Si(1B)-C(4B)	108.73(16)
C(4)-Si(1)-C(1)	111.88(15)	C(2B)-Si(1B)-C(1B)	112.56(15)
C(2)-Si(1)-C(1)	112.93(16)	C(3B)-Si(1B)-C(1B)	112.14(16)
C(3)-Si(1)-C(1)	112.00(15)	C(4B)-Si(1B)-C(1B)	111.78(15)
C(5)-Si(2)-C(7)	108.28(17)	C(5B)-Si(2B)-C(6B)	108.65(16)
C(5)-Si(2)-C(6)	108.42(17)	C(5B)-Si(2B)-C(7B)	104.81(17)
C(7)-Si(2)-C(6)	104.00(17)	C(6B)-Si(2B)-C(7B)	107.29(16)
C(5)-Si(2)-C(1)	112.68(16)	C(5B)-Si(2B)-C(1B)	112.22(15)
C(7)-Si(2)-C(1)	112.52(16)	C(6B)-Si(2B)-C(1B)	111.15(15)
C(6)-Si(2)-C(1)	110.50(15)	C(7B)-Si(2B)-C(1B)	112.38(15)
C(10)-Si(3)-C(9)	104.17(16)	C(8B)-Si(3B)-C(9B)	108.39(18)
C(10)-Si(3)-C(8)	108.28(17)	C(8B)-Si(3B)-C(10B)	104.73(18)
C(9)-Si(3)-C(8)	106.76(17)	C(9B)-Si(3B)-C(10B)	104.42(16)
C(10)-Si(3)-C(1)	111.93(14)	C(8B)-Si(3B)-C(1B)	111.91(15)
C(9)-Si(3)-C(1)	113.62(16)	C(9B)-Si(3B)-C(1B)	112.02(15)
C(8)-Si(3)-C(1)	111.63(14)	C(10B)-Si(3B)-C(1B)	114.78(14)
C(12)-N(1)-O(1)	111.9(3)	C(12B)-N(1B)-O(1B)	113.1(3)
C(16)-N(2)-C(15)	116.1(3)	C(15B)-N(2B)-C(16B)	116.2(3)
S(1)-C(1)-Si(1)	106.21(15)	S(1B)-C(1B)-Si(3B)	107.99(15)
S(1)-C(1)-Si(2)	112.85(16)	S(1B)-C(1B)-Si(1B)	112.21(15)
Si(1)-C(1)-Si(2)	114.61(16)	Si(3B)-C(1B)-Si(1B)	114.65(17)
S(1)-C(1)-Si(3)	100.38(14)	S(1B)-C(1B)-Si(2B)	99.79(15)
Si(1)-C(1)-Si(3)	112.37(16)	Si(3B)-C(1B)-Si(2B)	110.97(15)
Si(2)-C(1)-Si(3)	109.51(15)	Si(1B)-C(1B)-Si(2B)	110.24(15)
C(12)-C(11)-S(1)	106.2(2)	C(12B)-C(11B)-S(1B)	109.0(2)
N(1)-C(12)-C(13)	114.6(3)	N(1B)-C(12B)-C(13B)	115.2(3)
N(1)-C(12)-C(11)	123.4(3)	N(1B)-C(12B)-C(11B)	123.7(3)
C(13)-C(12)-C(11)	122.0(3)	C(13B)-C(12B)-C(11B)	121.0(3)
C(14)-C(13)-C(17)	117.1(3)	C(17B)-C(13B)-C(14B)	116.7(3)
C(14)-C(13)-C(12)	120.3(3)	C(17B)-C(13B)-C(12B)	121.5(3)
C(17)-C(13)-C(12)	122.5(3)	C(14B)-C(13B)-C(12B)	121.8(3)
C(15)-C(14)-C(13)	119.4(3)	C(15B)-C(14B)-C(13B)	119.2(3)
N(2)-C(15)-C(14)	123.9(3)	N(2B)-C(15B)-C(14B)	124.3(3)
N(2)-C(16)-C(17)	124.8(3)	N(2B)-C(16B)-C(17B)	123.8(3)
C(16)-C(17)-C(13)	118.7(3)	C(16B)-C(17B)-C(13B)	119.9(3)
C(12A)-N(1A)-O(1A)	112.5(3)	C(11C)-S(1C)-C(1C)	108.53(14)
C(11A)-S(1A)-C(1A)	108.87(15)	C(3C)-Si(1C)-C(4C)	104.77(17)
Fortsetzung auf der nächsten Seite			

Fortsetzung von vorheriger Seite			
C(3A)-Si(1A)-C(2A)	103.93(17)	C(3C)-Si(1C)-C(2C)	107.42(17)
C(3A)-Si(1A)-C(4A)	107.31(16)	C(4C)-Si(1C)-C(2C)	105.82(18)
C(2A)-Si(1A)-C(4A)	108.25(16)	C(3C)-Si(1C)-C(1C)	111.75(16)
C(3A)-Si(1A)-C(1A)	112.27(15)	C(4C)-Si(1C)-C(1C)	113.97(15)
C(2A)-Si(1A)-C(1A)	112.55(16)	C(2C)-Si(1C)-C(1C)	112.54(15)
C(4A)-Si(1A)-C(1A)	112.06(15)	C(8C)-Si(2C)-C(9C)	106.67(16)
C(5A)-Si(2A)-C(7A)	105.26(18)	C(8C)-Si(2C)-C(10C)	104.60(17)
C(5A)-Si(2A)-C(6A)	107.77(17)	C(9C)-Si(2C)-C(10C)	109.08(16)
C(7A)-Si(2A)-C(6A)	106.25(18)	C(8C)-Si(2C)-C(1C)	112.44(15)
C(5A)-Si(2A)-C(1A)	111.70(16)	C(9C)-Si(2C)-C(1C)	112.64(14)
C(7A)-Si(2A)-C(1A)	113.11(15)	C(10C)-Si(2C)-C(1C)	111.00(14)
C(6A)-Si(2A)-C(1A)	112.29(14)	C(7C)-Si(3C)-C(6C)	108.04(17)
C(9A)-Si(3A)-C(10A)	108.31(16)	C(7C)-Si(3C)-C(5C)	104.48(19)
C(9A)-Si(3A)-C(8A)	104.43(18)	C(6C)-Si(3C)-C(5C)	107.27(16)
C(10A)-Si(3A)-C(8A)	108.01(15)	C(7C)-Si(3C)-C(1C)	112.75(16)
C(9A)-Si(3A)-C(1A)	112.44(16)	C(6C)-Si(3C)-C(1C)	112.00(16)
C(10A)-Si(3A)-C(1A)	112.64(15)	C(5C)-Si(3C)-C(1C)	111.85(16)
C(8A)-Si(3A)-C(1A)	110.58(15)	C(12C)-N(1C)-O(1C)	112.9(2)
C(15A)-N(2A)-C(16A)	116.0(3)	C(16C)-N(2C)-C(15C)	116.4(3)
S(1A)-C(1A)-Si(2A)	107.36(15)	S(1C)-C(1C)-Si(1C)	108.37(16)
S(1A)-C(1A)-Si(3A)	113.18(15)	S(1C)-C(1C)-Si(2C)	112.67(15)
Si(2A)-C(1A)-Si(3A)	113.70(17)	Si(1C)-C(1C)-Si(2C)	113.80(16)
S(1A)-C(1A)-Si(1A)	100.63(16)	S(1C)-C(1C)-Si(3C)	99.55(15)
Si(2A)-C(1A)-Si(1A)	111.80(15)	Si(1C)-C(1C)-Si(3C)	111.69(15)
Si(3A)-C(1A)-Si(1A)	109.44(15)	Si(2C)-C(1C)-Si(3C)	109.89(16)
C(12A)-C(11A)-S(1A)	106.6(2)	C(12C)-C(11C)-S(1C)	108.2(2)
N(1A)-C(12A)-C(13A)	115.3(3)	N(1C)-C(12C)-C(13C)	115.3(3)
N(1A)-C(12A)-C(11A)	122.9(3)	N(1C)-C(12C)-C(11C)	124.2(3)
C(13A)-C(12A)-C(11A)	121.8(3)	C(13C)-C(12C)-C(11C)	120.4(3)
C(17A)-C(13A)-C(14A)	116.5(3)	C(14C)-C(13C)-C(17C)	116.8(3)
C(17A)-C(13A)-C(12A)	121.3(3)	C(14C)-C(13C)-C(12C)	122.6(3)
C(14A)-C(13A)-C(12A)	122.1(3)	C(17C)-C(13C)-C(12C)	120.6(3)
C(15A)-C(14A)-C(13A)	119.7(3)	C(15C)-C(14C)-C(13C)	120.0(3)
N(2A)-C(15A)-C(14A)	124.2(3)	N(2C)-C(15C)-C(14C)	123.4(3)
N(2A)-C(16A)-C(17A)	124.1(3)	N(2C)-C(16C)-C(17C)	124.3(3)
C(16A)-C(17A)-C(13A)	119.4(3)	C(13C)-C(17C)-C(16C)	119.1(3)

Tabelle 35: Ermittelte Wasserstoffbindungen (mit esds ausgenommen rigide und riding H)

Operators for generating equivalent atoms:				
	\$1	x-1	y-1	z
	\$2	x	y-1	z
D-H	H...A	D...A	j(DHA)	
0.86(4)	1.82(4)	2.680(4)	174(5)	O1-H N2B
0.75(4)	1.99(4)	2.742(4)	177(5)	O1A-HA N2
0.87(4)	1.86(4)	2.706(3)	166(4)	O1B-HB N2C \$2
0.85(4)	1.91(4)	2.732(4)	160(4)	O1C-HC N2A \$1

Tabelle 36: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **23**.

Strukturkennzeichen	Grundel
Summenformel	C <sub>10</sub> H <sub>27</sub> I S Si <sub>3</sub>
Molmasse	390.55
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n
Zelldimension	a = 9.1470(6) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 12.9040(8) Å $\beta = 92.918(3)^\circ$ c = 14.8678(10) Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen, Z	1752.6(2) Å <sup>-3</sup> , 4
Berechnete Dichte	1.480 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionkoeffizient	2.128 mm <sup>3</sup>
F(000)	792
Kristallgröße	0.38 x 0.22 x 0.14 mm <sup>3</sup>
gemessener $\Theta$ -Bereich	2.09 bis 30.04 °
Indexgrenzen	-12 <sub>i</sub> =h <sub>j</sub> =12, -18 <sub>i</sub> =k <sub>j</sub> =18, -20 <sub>i</sub> =l <sub>j</sub> =20
Gesammelte Reflexe	28405
Unabhängige Reflexe	5120 (R(int) = 0.0209)
Absorptionskorrektur	Multi-scan
Max. und min. Transmission	0.9281 und 0.7423
Methode der Verfeinerung	Kleinste Fehlerquadrante an F <sup>2</sup> (Full-matrix)
Daten / Restraints / Parameter	5120 / 0 / 145
Güte-des-fit auf F <sup>2</sup>	1.057
Endgültige R-Werte (I <sub>j</sub> 2sigma(I))	R1 = 0.0159, wR2 = 0.0421
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0179, wR2 = 0.0429
Grösstes Maximum und Minimum	0.952 und -0.307 e. Å <sup>-3</sup>

Tabelle 37: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  wird als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  tensors berechnet.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
I	4376.8(1)	1037.6(1)	813.3(1)	23.9(1)
S	4392.5(3)	1257.1(2)	2427.5(2)	18.9(1)
Si(1)	4085.2(3)	2557.7(2)	3951.8(2)	18.0(1)
Si(2)	7066.4(3)	2556.0(2)	2895.3(2)	17.5(1)
Si(3)	4140.7(3)	3657.0(2)	2060.2(2)	18.2(1)
C(1)	4971.3(11)	2557.1(8)	2791.4(7)	15.0(2)
C(2)	2082.8(14)	2851.5(11)	3846.0(9)	29.2(3)
C(3)	4212.4(16)	1254.3(10)	4516.0(8)	27.3(3)
C(4)	5005.7(16)	3525.7(10)	4724.7(8)	27.3(2)
C(5)	7839.6(14)	3876.6(10)	3154.0(10)	27.4(3)
C(6)	7773.2(14)	1649.4(11)	3799.8(9)	28.3(3)
C(7)	7875.3(13)	2100.9(10)	1836.3(9)	25.7(2)
C(8)	5219.5(16)	3928.3(9)	1046.7(9)	27.0(3)
C(9)	2209.2(14)	3367.0(11)	1647.0(9)	28.0(2)
C(10)	4173.6(14)	4902.8(9)	2705.6(9)	25.6(2)

Tabelle 38: Bindungslängen ppm

I-S	2.4160(3)	Si(2)-C(6)	1.8726(13)
S-C(1)	1.8325(10)	Si(2)-C(5)	1.8773(13)
Si(1)-C(4)	1.8685(13)	Si(2)-C(1)	1.9147(11)
Si(1)-C(2)	1.8692(13)	Si(3)-C(10)	1.8717(12)
Si(1)-C(3)	1.8804(13)	Si(3)-C(8)	1.8757(14)
Si(1)-C(1)	1.9432(11)	Si(3)-C(9)	1.8783(13)
Si(2)-C(7)	1.8682(12)	Si(3)-C(1)	1.9207(11)



Tabelle 39: Bindungswinkel °

C(1)-S-I	112.81(3)	C(10)-Si(3)-C(8)	104.84(6)
C(4)-Si(1)-C(2)	108.98(6)	C(10)-Si(3)-C(9)	109.22(6)
C(4)-Si(1)-C(3)	107.93(6)	C(8)-Si(3)-C(9)	107.40(6)
C(2)-Si(1)-C(3)	104.90(6)	C(10)-Si(3)-C(1)	110.42(5)
C(4)-Si(1)-C(1)	110.55(5)	C(8)-Si(3)-C(1)	112.55(5)
C(2)-Si(1)-C(1)	112.12(6)	C(9)-Si(3)-C(1)	112.10(5)
C(3)-Si(1)-C(1)	112.12(5)	S-C(1)-Si(2)	107.22(5)
C(7)-Si(2)-C(6)	105.77(6)	S-C(1)-Si(3)	114.16(5)
C(7)-Si(2)-C(5)	107.27(6)	Si(2)-C(1)-Si(3)	114.31(5)
C(6)-Si(2)-C(5)	107.89(6)	S-C(1)-Si(1)	97.77(5)
C(7)-Si(2)-C(1)	111.71(5)	Si(2)-C(1)-Si(1)	112.91(5)
C(6)-Si(2)-C(1)	111.47(5)	Si(3)-C(1)-Si(1)	109.35(5)
C(5)-Si(2)-C(1)	112.39(5)		

Tabelle 40: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **24**.

Strukturkennzeichen	Neon
Summenformel	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O S <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>
Molmasse	432.87
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoclin
Raumgruppe	C2/c
Zelldimensionen	a = 27.4833(12) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 10.0290(8) Å $\beta = 100.733(3)^\circ$ c = 17.8008(16) Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen, Z	4820.6(6), 8
Dichte (berechnet)	1.193 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.379 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1872
Kristallgrosse	0.45 x 0.29 x 0.26 mm <sup>3</sup>
gemessener $\Theta$ -Bereich	1.51 bis 30.03 °
Indexgrenzen	$-38 \leq h \leq 38, -14 \leq k \leq 13,$ $-25 \leq l \leq 25$
gemessene Reflexe	37616
unabhängige Reflexe	7045 (R(int) = 0.0255)
Vollständigkeit zu $\Theta = 30.00^\circ$	99.8 %
Absorptionkorrektur	Multi-scan
Max. and min. Transmission	0.9281 und 0.8424
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate an F <sup>2</sup> (Full-matrix)
Daten / restraints / Parameter	7045 / 0 / 240
Übereinstimmungsgüte an F <sup>2</sup>	1.030
Endgültige R-Werte [I <sub>2</sub> sigma(I)]	R1 = 0.0274, wR2 = 0.0738
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0364, wR2 = 0.0776
Grösstes Maximum und Minimum	0.370 und -0.206 e.Å <sup>3</sup>

Tabelle 41: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  wird als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  tensors berechnet.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
S(1)	1852.1(1)	8703.1(3)	1683.1(2)	20.4(1)
S(2)	1421.6(1)	7025.0(3)	1489.3(2)	22.7(1)
N(1)	1090.2(3)	5764.2(9)	225.8(6)	23.3(2)
N(2)	1857.4(3)	6808.3(9)	234.3(6)	21.8(2)
O	2284.8(3)	6569.9(9)	-740.2(5)	31.8(2)
Si(1)	1861.8(1)	11588.3(3)	1485.9(2)	23.7(1)
Si(2)	1357.3(1)	10186.2(3)	2773.7(2)	24.2(1)
Si(3)	836.9(1)	10121.9(3)	1008.9(2)	21.4(1)
C(1)	1443.4(4)	10160.9(10)	1731.6(6)	18.5(2)
C(2)	1706.2(5)	13213.6(12)	1899.1(9)	35.4(3)
C(3)	2529.4(4)	11225.5(13)	1863.0(9)	34.9(3)
C(4)	1824.0(6)	11791.0(15)	430.6(8)	42.0(3)
C(5)	1956.9(5)	10491.9(14)	3439.0(8)	38.2(3)
C(6)	901.3(5)	11499.8(13)	2937.5(8)	35.4(3)
C(7)	1128.3(5)	8541.1(12)	3071.9(7)	33.2(3)
C(8)	575.6(5)	11847.3(12)	855.6(8)	33.3(3)
C(9)	333.3(4)	9136.8(13)	1329.2(8)	33.6(3)
C(10)	926.0(5)	9418.0(13)	68.2(7)	29.8(2)
C(11)	1457.8(4)	6507.6(10)	548.0(6)	20.7(2)
C(12)	1114.9(4)	5252.1(10)	-485.0(7)	23.0(2)
C(13)	1507.2(4)	5483.8(11)	-833.9(7)	25.8(2)
C(14)	1911.6(4)	6301.2(11)	-475.1(7)	23.9(2)
C(15)	663.5(4)	4501.9(11)	-862.8(7)	26.2(2)
C(16)	255.4(5)	5450.5(13)	-1220.4(9)	38.7(3)
C(17)	-225.1(5)	4740.9(14)	-1543.6(9)	39.6(3)

Tabelle 42: Bindungslängen ppm

S(1)-C(1)	1.8556(10)	Si(2)-C(7)	1.8773(13)
S(1)-S(2)	2.0492(4)	Si(2)-C(6)	1.8783(12)
S(2)-C(11)	1.7745(11)	Si(2)-C(1)	1.9134(11)
N(1)-C(11)	1.2998(14)	Si(3)-C(9)	1.8737(12)
N(1)-C(12)	1.3788(14)	Si(3)-C(8)	1.8739(12)

*Fortsetzung auf der nächsten Seite*

---

Fortsetzung von vorheriger Seite			
N(2)-C(11)	1.3554(13)	Si(3)-C(10)	1.8749(12)
N(2)-C(14)	1.3948(14)	Si(3)-C(1)	1.9069(11)
O-C(14)	1.2359(13)	C(12)-C(13)	1.3607(15)
Si(1)-C(3)	1.8684(13)	C(12)-C(15)	1.4990(15)
Si(1)-C(2)	1.8703(12)	C(13)-C(14)	1.4320(16)
Si(1)-C(4)	1.8730(14)	C(15)-C(16)	1.5173(18)
Si(1)-C(1)	1.9366(10)	C(16)-C(17)	1.5162(17)
Si(2)-C(5)	1.8668(14)		

---

Tabelle 43: Bindungswinkel °

---

C(1)-S(1)-S(2)	108.62(3)	C(8)-Si(3)-C(1)	110.02(5)
C(11)-S(2)-S(1)	105.49(4)	C(10)-Si(3)-C(1)	111.54(5)
C(11)-N(1)-C(12)	116.83(9)	S(1)-C(1)-Si(3)	114.40(5)
C(11)-N(2)-C(14)	121.54(10)	S(1)-C(1)-Si(2)	103.93(5)
C(3)-Si(1)-C(2)	108.04(6)	Si(3)-C(1)-Si(2)	113.83(5)
C(3)-Si(1)-C(4)	104.40(7)	S(1)-C(1)-Si(1)	100.48(5)
C(2)-Si(1)-C(4)	109.01(7)	Si(3)-C(1)-Si(1)	110.12(5)
C(3)-Si(1)-C(1)	111.07(5)	Si(2)-C(1)-Si(1)	113.26(5)
C(2)-Si(1)-C(1)	111.50(5)	N(1)-C(11)-N(2)	124.66(10)
C(4)-Si(1)-C(1)	112.48(6)	N(1)-C(11)-S(2)	114.13(8)
C(5)-Si(2)-C(7)	105.53(7)	N(2)-C(11)-S(2)	121.07(8)
C(5)-Si(2)-C(6)	108.78(6)	C(13)-C(12)-N(1)	122.27(10)
C(7)-Si(2)-C(6)	107.69(6)	C(13)-C(12)-C(15)	122.74(11)
C(5)-Si(2)-C(1)	111.31(6)	N(1)-C(12)-C(15)	114.86(9)
C(7)-Si(2)-C(1)	111.77(5)	C(12)-C(13)-C(14)	120.61(10)
C(6)-Si(2)-C(1)	111.49(5)	O-C(14)-N(2)	120.15(10)
C(9)-Si(3)-C(8)	104.27(6)	O-C(14)-C(13)	125.79(11)
C(9)-Si(3)-C(10)	107.46(6)	N(2)-C(14)-C(13)	114.06(9)
C(8)-Si(3)-C(10)	109.14(6)	C(12)-C(15)-C(16)	111.03(9)
C(9)-Si(3)-C(1)	114.08(5)	C(17)-C(16)-C(15)	112.86(11)

---

Tabelle 44: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **14c**.

Strukturkennzeichen	Cherne
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O S <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>
Molmasse	404.82
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P (-1)
Zelldimension	a = 8.8030(8) Å $\alpha$ = 97.745(3) ° b = 8.8869(8) Å $\beta$ = 98.728(3) ° c = 16.5769(16) Å $\gamma$ = 116.558(3) °
Volumen, Z	1116.05(18) Å <sup>-3</sup> , 2
Berechnete Dichte	1.480 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionkoeffizient	0.405 mm <sup>3</sup>
F(000)	436
Kristallgröße	0.45 x 0.20 x 0.15 mm <sup>3</sup>
gemessener $\Theta$ -Bereich	1.28 bis 30.52 °
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -23 ≤ l ≤ 23
Gesammelte Reflexe	21837
Unabhängige Reflexe	6783 (R(int) = 0.0304)
Methode der Verfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate an F <sup>2</sup> (Full-matrix)
Daten / Restraints / Parameter	6783 / 0 / 222
Übereinstimmungsgüte an F <sup>2</sup>	1.014
Endgültige R-Werte (I <sub>j</sub> 2sigma(I))	R1 = 0.0347, wR2 = 0.0902
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0524, wR2 = 0.0975
Grösstes Maximum und Minimum	0.585 und -0.324 e. Å <sup>-3</sup>

Tabelle 45: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). U(eq) wird als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  tensors berechnet.

	x	y	z	U(eq)
S(1)	5123.2(5)	834.3(4)	1787.5(2)	24.1(1)
S(2)	6957.4(5)	232.7(5)	1459.3(2)	24.4(1)
N(1)	6942.0(17)	2345.0(15)	433.2(7)	24.7(3)
N(2)	8643.0(16)	959.0(15)	266.5(7)	21.3(2)
O	10305.3(16)	1367.5(13)	-693.3(7)	32.2(3)
Si(1)	6775.5(5)	1424.4(5)	3652.4(2)	22.7(1)
Si(2)	3798.9(5)	2308.8(5)	2937.6(3)	21.0(1)
Si(3)	7688.7(5)	4645.4(5)	2772.7(2)	20.7(1)
C(1)	5991.6(17)	2384.0(16)	2817.6(8)	17.5(2)
C(2)	5599(3)	-993(2)	3381.6(11)	36.9(4)
C(3)	6549(2)	2197(2)	4716.5(9)	30.1(3)
C(4)	9143(2)	2050(2)	3782.3(10)	35.9(4)
C(5)	2278(2)	184(2)	3128.5(11)	33.7(4)
C(6)	4138(2)	4073(2)	3809.1(10)	31.0(3)
C(7)	2608(2)	2540(2)	1970.0(10)	33.7(4)
C(8)	6743(2)	5589(2)	2039.0(10)	31.6(3)
C(9)	8587(2)	6118.8(19)	3844.1(10)	32.2(4)
C(10)	9640(2)	4720(2)	2421.1(10)	28.7(3)
C(11)	7537.1(19)	1321.7(17)	636.6(8)	21.2(3)
C(12)	7517(2)	3125.3(17)	-209.9(9)	25.0(3)
C(13)	8634(2)	2849.7(18)	-601.0(9)	26.8(3)
C(14)	9280(2)	1710.9(17)	-374.2(9)	24.5(3)
C(15)	6806(2)	4302(2)	-423.2(11)	35.2(4)

Tabelle 46: Bindungslängen ppm

S(1)-C(1)	1.8507(13)	Si(2)-C(6)	1.8643(15)
S(1)-S(2)	2.0369(5)	Si(2)-C(7)	1.8668(16)
S(2)-C(11)	1.7840(14)	Si(2)-C(5)	1.8675(15)
N(1)-C(11)	1.2924(18)	Si(2)-C(1)	1.9428(13)
N(1)-C(12)	1.3866(18)	Si(3)-C(8)	1.8623(16)
N(2)-C(11)	1.3551(17)	Si(3)-C(10)	1.8727(15)
N(2)-C(14)	1.3877(18)	Si(3)-C(9)	1.8750(15)

*Fortsetzung auf der nächsten Seite*

---

Fortsetzung von vorheriger Seite			
O-C(14)	1.2390(17)	Si(3)-C(1)	1.9145(13)
Si(1)-C(4)	1.8692(17)	C(12)-C(13)	1.347(2)
Si(1)-C(2)	1.8702(16)	C(12)-C(15)	1.493(2)
Si(1)-C(3)	1.8777(15)	C(13)-C(14)	1.429(2)
Si(1)-C(1)	1.9165(14)		

---

Tabelle 47: Bindungswinkel °

---

C(1)-S(1)-S(2)	111.37(5)	C(8)-Si(3)-C(1)	111.79(7)
C(11)-S(2)-S(1)	103.06(5)	C(10)-Si(3)-C(1)	114.11(6)
C(11)-N(1)-C(12)	115.97(13)	C(9)-Si(3)-C(1)	110.10(6)
C(11)-N(2)-C(14)	121.78(12)	S(1)-C(1)-Si(3)	112.38(7)
C(4)-Si(1)-C(2)	105.23(8)	S(1)-C(1)-Si(1)	109.48(6)
C(4)-Si(1)-C(3)	105.67(8)	Si(3)-C(1)-Si(1)	114.57(7)
C(2)-Si(1)-C(3)	108.56(7)	S(1)-C(1)-Si(2)	97.01(6)
C(4)-Si(1)-C(1)	112.07(7)	Si(3)-C(1)-Si(2)	111.70(6)
C(2)-Si(1)-C(1)	112.59(7)	Si(1)-C(1)-Si(2)	110.36(6)
C(3)-Si(1)-C(1)	112.24(6)	N(1)-C(11)-N(2)	125.06(13)
C(6)-Si(2)-C(7)	106.68(8)	N(1)-C(11)-S(2)	121.96(11)
C(6)-Si(2)-C(5)	108.99(7)	N(2)-C(11)-S(2)	112.98(10)
C(7)-Si(2)-C(5)	105.74(8)	C(13)-C(12)-N(1)	122.52(13)
C(6)-Si(2)-C(1)	111.95(7)	C(13)-C(12)-C(15)	123.17(14)
C(7)-Si(2)-C(1)	112.35(7)	N(1)-C(12)-C(15)	114.30(13)
C(5)-Si(2)-C(1)	110.84(6)	C(12)-C(13)-C(14)	121.11(13)
C(8)-Si(3)-C(10)	106.08(7)	O-C(14)-N(2)	120.22(13)
C(8)-Si(3)-C(9)	109.14(8)	O-C(14)-C(13)	126.23(13)
C(10)-Si(3)-C(9)	105.29(7)	N(2)-C(14)-C(13)	113.55(13)

---

Tabelle 48: Ermittelte Wasserstoffbindungen (mit esds ausgenommen rigide und riding H)

Operators for generating equivalent atoms:				
	\$1	-x+2	-y	-z
D-H	H...A	D...A	i(DHA)	
0.862(19)	1.888(19)	2.7458(16)	172.7(18)	N2-H01 O



Tabelle 49: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **26**.

Strukturkennzeichen	Pike
Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>
Molmasse	376.81
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Zelldimension	a = 12.122(2) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 13.967(2) Å $\beta = 100.019(4)^\circ$ c = 25.268(4) Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen, Z	4213.0(12) Å <sup>-3</sup> , 8
Berechnete Dichte	1.188 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionkoeffizient	0.420 mm <sup>3</sup>
F(000)	1632
Kristallgröße	0.31 x 0.21 x 0.15 mm <sup>3</sup>
gemessener $\Theta$ -Bereich	1.64 bis 28.28 °
Indexgrenzen	-16 ≤ h ≤ 16, -18 ≤ k ≤ 18, -33 ≤ l ≤ 33
Gesammelte Reflexe	36006
Unabhängige Reflexe	5218 (R(int) = 0.0679)
Methode der Verfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate an F <sup>2</sup> (Full-matrix)
Daten / Restraints / Parameter	5218 / 0 / 199
Übereinstimmungsgüte an F <sup>2</sup>	1.113
Endgültige R-Werte (I <sub>j</sub> 2sigma(I))	R1 = 0.0779, wR2 = 0.2017
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0930, wR2 = 0.2089
Grösstes Maximum und Minimum	1.046 und -0.546 e. Å <sup>-3</sup>

Tabelle 50: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). U(eq) wird als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  tensors berechnet.

	x	y	z	U(eq)
S(1)	6229.4(9)	2939.5(8)	5649.1(4)	21.4(2)
S(2)	5025.1(9)	1885.8(8)	5572.7(5)	24.9(3)
Si(1)	8555.9(10)	3261.4(9)	6111.5(5)	22.0(3)
Si(2)	6593.4(10)	3919.0(8)	6732.7(5)	19.6(3)
Si(3)	7234.8(10)	1709.8(8)	6663.7(5)	21.1(3)
C(1)	7141(3)	2939(3)	6317.8(16)	18.1(8)
C(2)	9217(4)	2196(4)	5844(2)	29.8(10)
C(3)	8399(4)	4186(4)	5565(2)	33.8(11)
C(4)	9570(4)	3782(4)	6681(2)	31.5(10)
C(5)	7343(4)	3902(4)	7445.8(18)	27.8(9)
C(6)	6764(5)	5131(3)	6447(2)	33.1(11)
C(7)	5062(4)	3820(3)	6738.5(19)	25.3(9)
C(8)	6059(4)	1476(3)	7033(2)	28.8(10)
C(9)	8549(4)	1646(3)	7180.7(19)	29.2(10)
C(10)	7291(4)	691(3)	6183(2)	31.9(11)
C(11)	3838(4)	2373(3)	5778.4(18)	23.8(9)
C(12)	2341(4)	3230(4)	5784(2)	31.7(11)
C(13)	2421(4)	2537(4)	6162(2)	34.6(11)
C(14)	3500(5)	3743(4)	5102(2)	33.2(11)
N(1)	3242(3)	3131(3)	5530.5(16)	26.0(8)
N(2)	3365(3)	1999(3)	6154.8(17)	29.7(9)

Tabelle 51: Bindungslängen ppm

S(1)-C(1)	1.851(4)	Si(3)-C(8)	1.863(5)
S(1)-S(2)	2.0582(16)	Si(3)-C(9)	1.878(5)
S(2)-C(11)	1.750(5)	Si(3)-C(10)	1.879(5)
Si(1)-C(4)	1.869(5)	Si(3)-C(1)	1.921(4)
Si(1)-C(2)	1.871(5)	C(11)-N(2)	1.303(6)
Si(1)-C(3)	1.876(5)	C(11)-N(1)	1.370(6)
Si(1)-C(1)	1.930(4)	C(12)-C(13)	1.351(8)
Si(2)-C(7)	1.864(4)	C(12)-N(1)	1.365(6)
Si(2)-C(6)	1.866(5)	C(13)-N(2)	1.372(7)

*Fortsetzung auf der nächsten Seite*

---

Fortsetzung von vorheriger Seite			
Si(2)-C(5)	1.872(5)	C(14)-N(1)	1.456(6)
Si(2)-C(1)	1.912(4)		

---

Tabelle 52: Bindungswinkel °

---

C(1)-S(1)-S(2)	112.73(14)	C(9)-Si(3)-C(1)	109.6(2)
C(11)-S(2)-S(1)	107.48(16)	C(10)-Si(3)-C(1)	112.9(2)
C(4)-Si(1)-C(2)	108.8(2)	S(1)-C(1)-Si(2)	106.9(2)
C(4)-Si(1)-C(3)	105.5(2)	S(1)-C(1)-Si(3)	113.2(2)
C(2)-Si(1)-C(3)	106.1(2)	Si(2)-C(1)-Si(3)	112.9(2)
C(4)-Si(1)-C(1)	112.3(2)	S(1)-C(1)-Si(1)	99.83(19)
C(2)-Si(1)-C(1)	111.6(2)	Si(2)-C(1)-Si(1)	113.0(2)
C(3)-Si(1)-C(1)	112.2(2)	Si(3)-C(1)-Si(1)	110.3(2)
C(7)-Si(2)-C(6)	104.3(2)	N(2)-C(11)-N(1)	112.3(4)
C(7)-Si(2)-C(5)	108.0(2)	N(2)-C(11)-S(2)	123.4(4)
C(6)-Si(2)-C(5)	108.4(2)	N(1)-C(11)-S(2)	124.1(4)
C(7)-Si(2)-C(1)	113.12(19)	C(13)-C(12)-N(1)	107.1(4)
C(6)-Si(2)-C(1)	111.4(2)	C(12)-C(13)-N(2)	109.9(5)
C(5)-Si(2)-C(1)	111.2(2)	C(12)-N(1)-C(11)	105.4(4)
C(8)-Si(3)-C(9)	105.9(2)	C(12)-N(1)-C(14)	125.6(4)
C(8)-Si(3)-C(10)	107.9(2)	C(11)-N(1)-C(14)	129.0(4)
C(9)-Si(3)-C(10)	107.0(2)	C(11)-N(2)-C(13)	105.3(4)
C(8)-Si(3)-C(1)	113.2(2)		

---



---



## Literatur

- [1] ADAMIC, K., BOWMANN, D. F., GILLIAN, T., AND INGOLD, K. U. *J. Am. Chem. Soc.* 93 (4) (1971), 902.
- [2] ALLEN, A. D. *J. Chem. Soc.* (1954), 1968.
- [3] ALTSHULLER, A. P., COHEN, I., AND SCHWAB, C. M. *J. Phys. Chem.* 62 (1958), 621.
- [4] ANGUS, W. R., JONES, R. W., AND PHILLIPS, G. O. *Nature* 164 (1947), 433.
- [5] ARTEEL, G. E., BRIVIBA, K., AND SIES, H. *FEBS Letters* 445 (1999), 226.
- [6] ARULSAM, N., BOHLE, D. S., BUTT, J. A., IRVINE, G. J., JORDAN, P. A., AND SAGAN, E. *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999), 7115.
- [7] ASAH, M., FUJI, J., TAKAO, T., KUZUYA, T., HORI, M., SHIMONISHI, Y., AND TANIGUCHI, N. *J. Biol. Chem.* 272 (1997), 19152.
- [8] ASKEW, S. C., BARNETT, D. J., MCANINLY, J., AND WILLIAMS, D. L. H. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1995), 741.
- [9] ASKEW, S. C., BUTLER, A. R., FLITNEY, F. W., KEMP, G. D., AND MEGSON, I. L. *Bioorg. Med. Chem.* 3 (1995), 1.
- [10] BARNETT, D. J., MCANINLY, J., AND WILLIAMS, D. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1994), 1131.
- [11] BARNETT, D. J., RIOS, A., AND WILLIAMS, D. L. H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1995), 1279.
- [12] BECKMAN, J. S., BECKMAN, T. W., CHEN, J., MARSHALL, P. A., AND FREEMAN, B. A. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 97 (1990), 1620.

- [13] BELENKII, L. I. *The Chemistry of Organic Sulfur Compounds*. L. I. Belenkii (Editor), Moskow, Khimiya, 1988.
- [14] BELLAMY, L. J. *Ultrarotspektren und chemische Konstitution*. Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, 1955.
- [15] BELLAMY, L. J., AND WILLIAMS, R. L. *J. Chem. Soc.* (1957), 863.
- [16] BELOSO, P. H., AND WILLIAMS, D. L. H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun* (1997), 89.
- [17] BLOCK, E., AND ASLAM, M. *Tetrahedron Lett.* 26 (1985), 2259.
- [18] BONNETT, R., AND NICOLAIDOU, J. *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.1* (1979), 1969.
- [19] BRIVIBA, K., ROUSSYN, I., SHAROV, V. S., AND SIES, H. *Biochem. J.* 319 (1996), 13.
- [20] CAVERO, M., MOTHERWELL, W. B., AND POTIER, P. *Tetrahedron Lett.* 42 (2001), 4377.
- [21] CAVERO, M., MOTHERWELL, W. B., POTIER, P., AND WEIBEL, J.-M. *Chem. Commun.* (2002), 2394.
- [22] COUPE, P. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1999), 1057.
- [23] DANEHY, J. P. No. 1 in *Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry*. A. Senning and M. Dekker(Editor), New York, 1971.
- [24] DICKS, A. P., MUNRO, A. P., SWIFT, H. R., AND WILLIAMS, D. L. H. *Can. J. Chem.* 76 (1998), 789.
- [25] DICKS, A. P., SWIFT, H. R., WILLIAMS, D. L. H., BUTLER, A. R., AL-SADONI, H. H., AND COX, G. B. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1996), 481.

- [26] DICKS, A. P., AND WILLIAMS, D. L. H. *Chem. Biol.* 3 (1996), 655.
- [27] DIX, L. R., AND WILLIAMS, D. L. H. *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.2* 96 (1984), 109.
- [28] DU MONT, W.-W. *Main Group Chem. News* 2 (3) (1994), 18.
- [29] DU MONT, W.-W., KUBINIOK, S., PETERS, K., AND SCHNERING, H.-G. *Angew. Chem.* 99 (1987), 820.
- [30] DU MONT, W.-W., MUGESH, G., WISMACH, C., AND JONES, P. G. *Angew. Chem.* 113 (2001), 2547.
- [31] DU MONT, W.-W., VON SALZEN, A. M., POHL, S., AND SAAK, W. *Inorg. Chem.* 29 (1990), 4848.
- [32] DU MONT, W.-W., AND WAGNER, I. *Chem. Ber.* 121 (1988), 2109.
- [33] ENGMAN, L., AND STERN, D. *J. Org. Chem.* 59 (1994), 5179.
- [34] EPE, B., BALLMAIER, D., ROUSSYN, I., BRIVIBA, K., AND SIES, H. *Nucl. Acids Res.* 24 (1996), 4105.
- [35] ERNST, L. *persönliche Mitteilung* (2003).
- [36] FABER, R. J. *J. Chem. Phys.* 46 (1967), 1652.
- [37] FELDMANN, P. L., GRIFFITH, O. W., AND STUEHR, D. J. *C & EN December* 20 (1993), 26.
- [38] FIELD, L., DILTS, R. V., RAVICHANDRAN, R., LENHERT, P. G., AND CARNAHAN, G. E. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1978), 249.
- [39] FIELD, L., AND LUKEHARD, C. M. No. 4 in *Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry*. A. Senning and M. Dekker(Editor), New York, 1982.
- [40] FRAENKEL-CONRAT, H. *J. Biol. Chem.* 217 (1955), 373.

- [41] FREEDMAN, J. E., FREI, B., WELCH, G. N., AND LOSCALZO, J. *J. Am. Soc. Clin. Inv.* 228 (1995), 394.
- [42] FURCHGOTT, R. F. *Nature* 288 (1980), 373.
- [43] GIERARD, P., N. GUILLOT, W. B. M., HAY-MOTHERWELL, R. S., AND POTIER, P. *Tetrahedron* 55 (1999), 3573.
- [44] GIERARD, P., N. GUILLOT, W. B. M., AND POTIER, P. *Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995), 2385.
- [45] GOTO, K., HINO, Y., KAWASHIMA, T., KAMINAGA, M., YANO, E., YAMAMOTO, G., TAKAGI, N., AND NAGASE, S. *Tetrahedron Lett.* 41 (2000), 8479.
- [46] GOTO, K., HOLLER, M., AND OKAZAKI, R. *Chem. Commun* (1998), 1915.
- [47] GROSSI, L., MONTEVECCHI, P. C., AND STRAZZARI, S. *Eur. J. Org. Chem.* (2001), 131.
- [48] GUARALDI, G., AND CIUFFARIN, E. *J. Org. Chem.* 35 (1970), 2006.
- [49] HART, T. W. *Tetrahedron Lett.* 26, No.16 (1985), 2013.
- [50] HOLLEMAN-WIBERG. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie.* 100. Auflage. Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1985.
- [51] HOU, Y., WU, X., XIE, W., BRAUNSCHWEIGER, P. G., AND WANG, P. G. *Tetrahedron Lett.* 42 (2001), 825.
- [52] HUDSON, A., AND HUSSAIN, H. *J. Chem. Soc. (B)* (1967), 1299.
- [53] IGNARRO, L. J. *J. Pharmacol. Exp. Ther.* 237 (1986), 893.
- [54] JIA, L., BONAVENTURA, C., BONAVENTURA, J., AND STAMLER, J. S. *Nature* 380 (1996), 221.



- [55] KAIM, W., AND KASACK, V. *Angew. Chem.* 94 (1982), 712.
- [56] KAPÖTKE, T. M., KRUMM, B., AND POLBORN, P. *European Journal of Inorganic Chemistry* (1999), 1359.
- [57] KLAPOETKE, T., AND PASSMORE, J. *Acc. Chem. Res.* 22 (1989), 234.
- [58] KOMIYAMA, T., AND FUJIMORI, K. *Bioorg. Med. Chem. Lett* 7 (1997), 175.
- [59] KOVAL', I. V. *Russ. Chem. Rev.* 64 (8) (1995), 731.
- [60] KRESZE, G., AND SCHULZ, G. *Tetrahedron* 12 (1961), 7.
- [61] KRESZE, G., AND UHLICH, U. *Chem. Ber.* 92 (1959), 1048.
- [62] KRESZE, G., AND WINKLER, J. *Chem. Ber.* 96 (1963), 1203.
- [63] LEVY, G. C., AND LICHTER, R. L. *Nitrogen-15 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. John Wiley and Sons, New York, 1979.
- [64] LIN, S.-K., AND FENG, L.-B. *Spec. Lett.* 19 (8) (1986), 883.
- [65] LÜTTKE, W. *Z. Elektrochem., Ber.Bunsengesellschaftphysik Chem.* 61 (1957), 302.
- [66] MACKOR, A., WAJER, T. A. J. W., AND DE BOER, T. J. *Tetrahedron Lett.* 5 (1967), 385.
- [67] MAHER, D. C., AND HARPP, D. N. *persönliche Mitteilung*.
- [68] MAYCOCK, C. D., AND STOODLEY, R. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1976), 234.
- [69] MCANINLY, J., WILLIAMS, D. L. H., ASKEW, S. C., BUTLER, A. R., AND RUSSELL, C. *J. Chem. Soc. Chem. Commun* (1993), 1758.
- [70] MINKWITZ, R., NASS, U., AND PREUT, H. *Z. anorg. allg. Chem.* 538 (1986), 143.

- [71] MINKWITZ, R., PEUT, H., AND SAWATZKI, J. *Z. Naturforsch.* 43b (1987), 399.
- [72] MONCADA, S. *Nature* 320 (1986), 454.
- [73] MORO, M. A., DARLEY-USMAR, V. M., GOODWIN, D. A., READ, N. G., ZAMORAPINO, R., M.FEELISCH, W.RADOMSKI, M., AND MONCADA, S. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 91 (1994), 6702.
- [74] MUGESH, G. PhD thesis, Indian Institute of Technology, Bombay, February 1998.
- [75] MUGESH, G., PANDA, A., SINGH, H., AND BUTCHER, R. J. *Organometallics* 18 (1999), 1986.
- [76] MUGESH, G., PANDA, A., SINGH, H. B., AND BUTCHER, R. J. *Chem. Eur. J.* 5 (1999), 1411.
- [77] MUNRO, A. P., AND WILLIAMS, D. L. H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1999), 1989.
- [78] MUNRO, A. P., AND WILLIAMS, D. L. H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (2000), 1794.
- [79] MURAD, F. *Proc. Nal. Acad. Sci. USA* 74 (1977), 3203.
- [80] MYERS, P. R., MINOR, R. L., GUERRA, R., BATES, J. N., AND HARRISON, D. G. *Nature* 345 (1990), 161.
- [81] NIKITOVIC, D., AND HOLMGREN, A. *J. Biol. Chem.* 271 No. 32 (1996), 19180.
- [82] NOGIMORI, T., EMERSON, C. H., BRAVERMAN, L. E., WU, C.-F., GABINO, J., AND WRIGHT, G. E. *J. Med. Chem.* 28 (1985), 1985.
- [83] NYQUIST, R. A., AND POTTS, W. J. *Spectrochim. Acta* (1961), 1004.

- [84] OAE, S., FUKUSHIMA, D., AND KIM, Y. H. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1977), 407.
- [85] OAE, S., KIM, Y. H., FUKUSHIMA, D., AND SHINHAMA, K. *J. Chem. Soc. Perkin I* (1978), 913.
- [86] OAE, S., SHINHAMA, K., FUJIMORI, K., AND KIM, Y. H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53 (1980), 775.
- [87] OAE, S., SHINNAMA, K., FUJIMORI, K., AND KIM, Y. H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53 (1980), 775.
- [88] OGAWA, S., KIKUCHI, T., NIIZUMA, S., AND SATO, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994), 1593.
- [89] OSTROWSKI, M. PhD thesis, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Braunschweig, Januar 1994.
- [90] OSTROWSKI, M., JESKE, J., JONES, P., AND DU MONT, W.-W. *Chem. Ber.* 126 (1993), 1355.
- [91] PANDA, A., MUGESH, G., SINGH, H. B., AND BUTCHER, R. J. *Organometallics* 18 (1999), 1986.
- [92] PAULING, L. *General Chemistry*. 3rd Edition. W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1974.
- [93] PERRIN, D. D., AND ARMAREGO, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*. 3. Aufl., Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, Sao Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto, 1988.
- [94] PLEASANTS, J. C., GUO, W., AND RABENSTEIN, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989), 6553–6558.
- [95] QUONG, H. H., AND CHOW, Y. L. *Tetrahedron* 31 (1975), 2349.

- [96] RATHORE, R., LINDEMAN, S. V., AND KOCHI, J. K. *Angew. Chem.* 110 (1998), 1665.
- [97] RHEINBOLDT, H. *Chem. Ber.* 52 (1926).
- [98] RICCI, A., INNOCENTI, A. D. ., FIORENZA, M., DEMBECH, P., RAMANDAN, N., SECONI, G., AND WALTON, D. R. M. *Tetrahedron Lett.* 26(8) (1985), 1091.
- [99] ROUSSYN, I., BRIVIBA, K., MAUMOTO, H., AND SIES, H. *Arch. Biochem Biophys.* 330 (1996), 216.
- [100] SHELDRICK, G. M. *SHELXL-97, A Program for Crystal Structure Refinement*,. Göttingen, 1997.
- [101] SHUM, L. G. S., AND BENSON, S. W. *Int. J. Chem. Kinet.* 15 (1983), 433.
- [102] SIES, H., AND PACKER, L. *Methods in Enzymology*. Academic Press, New York, 2002.
- [103] SIGMA-ALDRICH. *Sicherheitsdatenblatt* (2002).
- [104] SIGMA-ALDRICH. *Sicherheitsdatenblatt* (2004).
- [105] SINGH, R. J., HOGG, N., JOSEPH, J., AND KALYANARAMAN, B. *J. Biol. Chem* 271 (1994), 18596.
- [106] SISOV, A. Y., KOLOMIETS, A. F., AND FOKIN, A. V. *Russ. Chem. Rev.* 61 (1992), 517.
- [107] SIVERTZ, C. *J. Phys. Chem.* 62 (1959), 34.
- [108] SLADKY, F., BILDSTEIN, B., RIEKER, C., GIEREN, A., BETZ, H., AND HÜBNER, T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun* (1985), 1800.
- [109] SORBE, G. *Gefährliche Arbeitsstoffe in Labor und Betrieb*. No. 2. Umschau Verlag, Frankfurt am Main, 1974.

- [110] SWIFT, H. R. PhD thesis, University of Durham, U. K., 1996.
- [111] SWIFT, H. R., AND WILLIAMS, D. L. H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1997), 1933.
- [112] TARTE, P. *J. Chem. Physics* 20 (1952), 1570.
- [113] TILDEN. *J. Chem. Soc.* 27 (1874), 630.
- [114] TOWNSHEND, R., R.PALLEN, AND SIVERTZ, C. *The mechanism of radical induced cis-trans inversion. Presented at N.Y. meeting A.C.S.* (13. September 1957).
- [115] VON SALZEN, A. M. PhD thesis, Universität Oldenburg, Oldenburg, 1992.
- [116] VORLÄNDER, D., AND MITTAG, E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 52 (1919), 413.
- [117] WAGNER, I. PhD thesis, Universität Oldenburg, Oldenburg, Februar 1990.
- [118] WAGNER, I., DU MONT, W.-W., POHL, S., AND SAAK, W. *Chem. Ber.* 123 (1990), 2325.
- [119] WANG, K., HOU, Y., ZHANG, W., KSEBATI, M. B., XIAN, M., CHENG, J.-P., AND WANG, P. G. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 9 (1999), 2897.
- [120] WANG, K., ZHANG, W., XIAN, M., HOU, Y.-C., CHEN, X.-C., AND CHENG, J.-P. *Curr. Med. Chem.* 7 (2000), 821.
- [121] WANNER, M. *persönliche Mitteilung*.
- [122] WARE, R. W., AND KING, S. B. *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999), 6769.
- [123] WARE, R. W., AND KING, S. B. *Journal of organic chemistry*, 65 (2000), 8725.
- [124] WATERS, W. A. *J.Chem. Soc. Chem. Commun.* (1978), 741.

- 
- [125] WEYGAND, C., AND HILGETAG, G. *Organisch-chemische Experimentierkunst*. G. Hilgetag (Editor), Leibzig, Barth, 1970.
- [126] WILLIAMS, D. L. H. *Nitrosation*. University Press, Cambridge, 1988.
- [127] WILLIAMS, D. L. H. *Chem. Commun.* (1996), 1085.
- [128] WILLIAMS, D. L. H. *Acc. Chem. Res.* 32 (1999), 869.
- [129] WINK, D. A., DARBYSHIRE, J. F., NIMS, R. W., SAAVEDRA, J. E., AND FORD, P. C. *Chem. Res. Toxicol.* 6(1) (1993), 23.
- [130] YAMAMOTO, G., AND RABAN, M. *J. Org. Chem.* 42 (1977), 597.
- [131] ZUMACH, G., AND KÜHLE, E. *Angew. Chem.* 82 (1970), 964.